TÉCNICA

Revista de Engenharia

Publicação trimestral
de investigação científica e desenvolvimento
nº2/95 Junho 95
ISSN 0040-1714 pvp 500.00

Utentes em lote próprio:

ALA Associação de Laboratórios Aeroespaciais (em projecto)

BCP Banco Comercial Português (já parcialmente instalado)

CGD Caixa Geral de Depósitos (em concurso)

CNIG Centro Nacional de Informação Geográfica (em projecto)

EDP Electricidade de Portugal, S.A. (em projecto)

ICTPOL Instituto de Ciência e Tecnologia de Polímeros (em projecto)

INESC Instituto de Engenharia de Sistemas e Computadores (em obra)

INTERG Instituto da Energia (em projecto)

ISQ Instituto de Soldadura e Qualidade (já instalado)

IST Instituto Superior Técnico (em projecto)

PT Portugal Telecom, S.A. (em projecto)

SIBS Sociedade Interbancária de Serviços, S.A. (em concurso)

UTL Universidade Técnica de Lisboa (em projecto)

Utentes em regime de arrendamento (em instalação):

ABSORSOR Engenharia Acústica, Vibração e Ambiente, Lda.

AMBISEGUR Projectos, Consultoria e Auditoria em Segurança e Ambiente S.A.

CONVEX Supercomputer Portugal, Lda.

ELECTROCLORO Soc. de Estudos, Equipamentos e Instalações, S.A.

ESTEC Estudos e Tecnologias da Informação, S.A.

EUROCONTROL Engenharia de Sistemas, Controlo e Equipamentos, Lda.

EUROLAN Soluções Informáticas, Lda.

EUROTELECOM Sistemas de Telecomunicações, Lda.

FADO Informática e Sistemas, Lda.

FATRÓNICA Fabrico de Artigos Electrónicos, S.A.

IGRED Internacional, Gestão, Recuperação, Estratégia e Desenvolvimento da Empresa, S.A.

INTERGRAPH (PORTUGAL) Sistemas de Computação Gráfica, S.A.

INTER-NET Nova Era Tecnológica - Consultores em Tecnologias da Informação, Lda.

LASERDATA Importação e Exportação de Produtos Informáticos e Consultadoria, Lda.

NORELCO Equipamentos Eléctricos, Lda.

NOVAGEO Análise e Desenvolvimento de Sistemas, Lda.

PAULO M. S. D. PEDRO Automação Doméstica e Industrial

SQÉDIO Design Industrial, Lda.

TAPE Tecnologias Avançadas para a Produção de Electrónica, S.A.

TECMIC Tecnologias de Microelectrónica, S.A.

UNIFINA Sociedade Financeira de Aquisições a Crédito, S.A.

(Fevereiro de 1995)

... e há um tempo de concretização.

TAGUSPARK
PARQUE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

O Espaço das Sinergias

TAGUSPARQUE, S.A.
R. Cmdt. Cordeiro Castanheira, 41-2º
2780 OEIRAS

Tel.: 441 69 31 • Fax: 441 69 36

índice

Editorial 3

ARTIGO CONVIDADO

Funções Delta no Universo da Análise Não-Standard: J. Sousa Pinto 5

NOTAS BREVES

Estudo geofísico e vigilância de vulcões activos – o vulcão do fogo: Sandra Heleno da Silva 17

Teoria da Perturbações e ressonância – o pêndulo simples: João Paulo Santos 24

A utilização de polímeros em fotónica: Luís Miguel Lapão 25

COMUNICAÇÕES CIENTÍFICAS

Salinidade Atmosférica: Primeiras etapas de um programa de biomonitorização: R. Figueira, C. Branquinho, A.M.G. Pacheco, A.J. Sousa, F. Catarino 27

A Produção Industrial de Anidrido Ftálico a partir de O-Xileno sobre Catalizadores de V_2O_5/T_iO_2: C.R. Dias, M. Farinha Portela, J. Lemos Pinto 35

Sobre a estabilidade de populações iónicas não girotrópicas: A.L. Brinca 41

Simulação da operação de compressores por programas de cálculo automático: João F. P. Gomes 49

On the theory of the simple rotating disc electrode: P.S.D. Brito, R.M.M. Antunes, C.A.C. Sequeira 54

FICHA TÉCNICA:

TÉCNICA, Revista de Engenharia
Publicação trimestral - p.v.p. 500$00
distribuição gratuita aos sócios da AEIST e aos docentes do IST
ISSN 0040-1714
Depósito legal 85 962/95
Registo de Imprensa 101407

Propriedade
Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico
Av. Rovisco Pais, P – 1000 Lisboa, Portugal
Contrib. N.º 501 055 606

Administração, Serviços Comerciais e Assinaturas
Av. Rovisco Pais, P - 1000 Lisboa, Portugal
Telef: 351 -1- 848 10 16/841 74 10
Fax: 351 -1- 847 40 14/849 92 47
Correio Electrónico – aeistdoc © eta.ist.utl.pt

Direcção
Director Científico: Manuel Abreu Faro
Director Executivo: Luís Lopes
Vogais: Diogo Gomes e João Paulo Santos
Secretariado: Paula Carvalho

Concepção Gráfica
Traça Design
Praça da Alegria, 6 - 2.º Esq. – 1200 Lisboa
Telef: (01) 343 13 21
Fax: (01) 343 13 24

Publicidade
Dossier Comunicação e Imagens, Lda.
R. Eça de Queirós, 18 – 2.º Lisboa
Telef: (01) 355 92 94/5 – 353 73 21
Fax / Telef: (01) 353 73 16

Execução Gráfica
Gráfica Maiadouro, S.A.
VERMOIM – 4470 Maia
Telef. (02) 948 02 45/948 88 05
Fax: (02) 948 77 07
Delegação em Lisboa
Telef. (01) 796 92 10/795 53 00
Fax: (01) 796 92 79
Tiragem: 5000 ex.

The Image Bank
© Harold bund

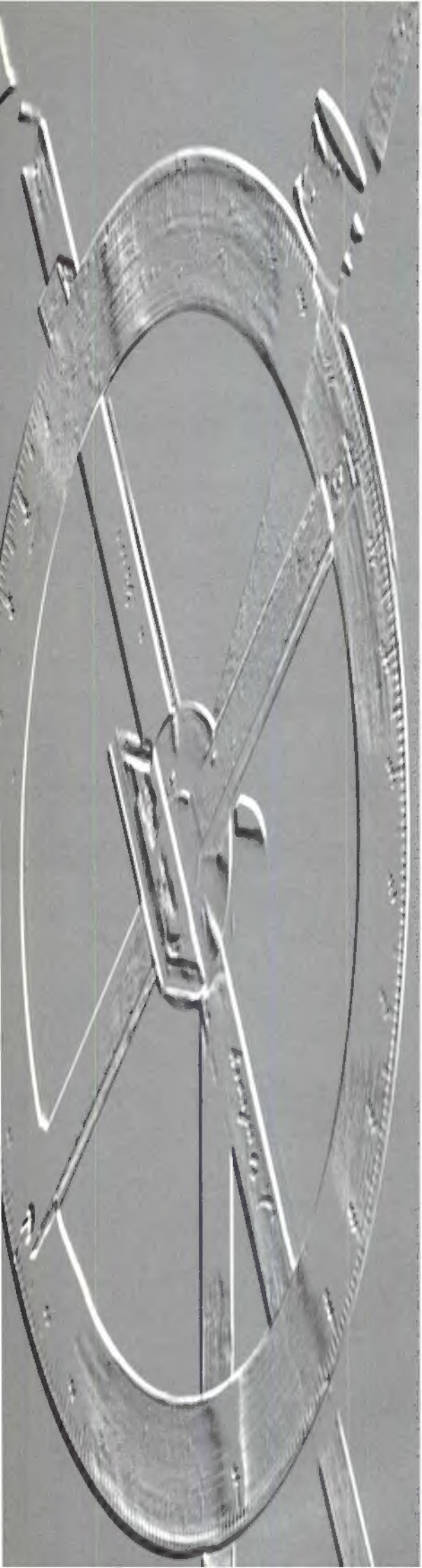
Apoio
Conselho Directivo do Instituto Superior Técnico

- EQUIPAMENTO PROFISSIONAL
- ILUMINAÇÃO
- CÂMARAS DE MÉDIO E GRANDE FORMATO
- REVELAÇÃO DE SLIDES EM 1 HORA
- SERVIÇO DE REVELAÇAO KODAK EXPRESS: 1 HORA
- FOTOCÓPIAS EM PAPEL FOTOGRÁFICO A PARTIR DE ORIGINAIS PLANOS E TRIDIMENSIONAIS
- IMPRESSÃO EM PHOTO CD
- SLIDES E CÓPIAS EM PAPEL A PARTIR DE SUPORTES INFORMÁTICOS
- CD/ROMS — NORMA XA
- LEITORES DE CDI (Compacto Disco Interactivo) GRANDE VARIEDADE DE SOFTWARE P/ CDI

- AMPLIAÇÕES ATÉ 50x75 A PARTIR DE QUALQUER FORMATO DE NEGATIVO.

ENTREGAMOS EM 4 HORAS

RUA VISCONDE SANTARÉM, 75-C (junto ao Técnico) **Telef.: 352 51 66 Fax: 352 56 92**
PR. ALVALADE, 2-D (entre o BPA e o BTA) **Telef.: 793 24 75**



EDITORIAL

Editorial a editorial
vai sabendo
da Técnica e seus problemas
quem a encontra e lê.
Quem, sem ir além, apenas a folheia
Desses problemas,
o da feitura da revista
está resolvido
e, nunca será de mais,
reconhecer o poderoso auxílio
que se tem recebido do Conselho Directivo do I.S.T.
Também os Artigos Convidados,
talvez se esperasse o contrário,
não têm faltado.
Por consciência e sensibilidade de quem os escreve
Pela importância que esses mesmos reconhecem
ao acto pedagógico, ao nível cultural da Escola
Quanto às Notas Breves,
dão os primeiros passos,
poucas ainda, vão surgindo.
Têm sido acolhidas com interesse, até entusiasmo,
por diversos e potenciais colaboradores
Mas...
as Comunicações Científicas, essas rareiam.
Numa escola como o Instituto Superior Técnico
onde a Investigação Científica atingiu
a dimensão e nível que se sabe,
é difícil aceitar que assim aconteça.
Tem-se preocupado a Técnica
em facultar um espaço possível, livre e responsável,
particularmente propício aos que se iniciam
na investigação
e que, nesta nossa atitude e receptividade,
são cordialmente convidados a colaborar
Assim se espera.

EN EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E ENSAIO, LDA.

Só com uma lupa poderá ver a verdadeira dimensão das grandes marcas que representamos!

Struers Metalografia
SHIMADZU Ensaio Tracção / Dureza
SPECTRO Espectrometros
Retsch Moinhos / Peneiros
IKA Equipamento de laboratorio / Calorimetros / Reactores
AND Balanças de precisão / Instrumentação para controlo ambiental

LISBOA
Tels. (01) 352 85 41 - 352 73 29 - 352 72 93 - Fax (01) 352 87 52

PORTO
Tels. (02) 948 69 05 - 948 68 68 - 948 68 47 - Fax (02) 948 61 32

Aqui poderia estar um anúncio seu.

Para mais informações contacte-nos pelos telefs.: (01) 355 92 94/5 - 353 73 21 – Fax/Telef.: (01) 353 73 16
ou escreva-nos para: DOSSIER, comunicação e imagem, Lda., R. Eça de Queirós, 18-2.° – 1000 LISBOA

FUNÇÕES DELTA NO UNIVERSO DA ANÁLISE NÃO-STANDARD

J. Sousa Pinto *

1. INTRODUÇÃO

Dois dos mais bem conhecidos e significativos exemplos de *distribuições de Schwartz* são, respectivamente, a "função" **salto unitário de Heaviside**, **H**, e a "função" delta, δ, que *"funciona como derivada"* de **H** num sentido que se procurará explicitar. Embora Heaviside (1850-1925) tenha usado ele próprio ambas as funções H e δ nos seus trabalhos, [1] a verdade é que as propriedades mais características atribuídas à função delta bem como a notação $\delta(x)$, hoje universalmente adoptada, só apareceram explicitamente nos anos 20 deste século num texto de Mecânica Quântica de Paul M. Dirac [l]; por esta razão, normalmente, chama-se-lhe **função delta de Dirac**. O nascimento da função delta, no entanto, parece poder situar-se anteriormente tanto a Dirac como a Heaviside. No seu livro sobre a pré-história da Teoria das Distribuições, Lützen [2] sugere o aparecimento da função delta em 1822, num texto de Fourier (1768-1830) intitulado *"Théorie Analitique de la Chaleur"*.

Em livros de texto elementares (de física e engenharia) é frequente apresentar-se a função delta *"definida pontualmente"* da seguinte forma

$$\delta(x)=\begin{cases} 0 & \text{se} \quad x\neq 0 \\ +\infty & \text{se} \quad x=0, \end{cases} \tag{1}$$

assumindo-se adicionalmente a condição

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)\,dx = 1 \tag{2}$$

Nenhuma função, no sentido rigoroso do termo que lhe é dado em Análise Matemática, pode satisfazer este comportamento. No entanto, embora fazendo uso de manipulações puramente formais, (1) e (2) podem *justificar-se* da seguinte forma: seja $H_c : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ a função definida por

$$H_c(x)=\begin{cases} 0 & \text{se} \quad x<0 \\ c & \text{se} \quad x=0 \\ 1 & \text{se} \quad x>0, \end{cases} \tag{3}$$

onde $c\in(0,1)$. A função derivada de $H_c(x)$ é função nula para todo o $x\neq 0$ e não é definida para $x=0$. No entanto, a derivada de $H_c(x)$ na origem existe, sendo

$$H_c'(0)=\lim_{x\to 0}\frac{H_c(x)-H_c(0)}{x}=+\infty.$$

---

* Departamento de Matemática da Universidade de Aveiro

[1] Os símbolos H e δ não designam funções no sentido rigoroso da palavra. No entanto, porque são frequentemente referidos como tal na literatura técnica, adoptaremos aqui a mesma terminologia (embora isso constitua, claramente, um abuso de linguagem).

Sendo $\delta(x)$, um objecto matemático ao qual será atribuído o papel operacional de "derivada" de $H_c(x)$ então os resultados obtidos acima servem de motivação para a anómala definição (1). Com a mesma lógica (ou falta dela!) com que se considera δ a "derivada" de H_c pode entender-se que H_c é uma *"primitiva"* de δ; consequentemente, uma integração formal da função delta, originaria o resultado seguinte

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)dx = \lim_{A\to-\infty, B\to+\infty} \left[H_c(x)\right]_A^B = 1$$

que serve de justificação para (2).

Embora formais e sem sentido matemático, a verdade é que as funções **H** e δ gozando, de algum modo, as propriedades acima referidas, têm enorme importância nas aplicações. Assim vale a pena abordar o seu estudo e procurar o que se esconde por detrás das suas (aparentemente) contraditórias propriedades. Procuraremos fazê-lo aqui sem sair de um contexto relativamente elementar de Análise Matemática acessível ao leitor não especializado [2]. Como objecto matemático não pode aceitar-se a definição dada acima e, por este facto, no contexto da Análise Matemática (clássica) só de uma forma meramente simbólica se pode empregar a palavra função quando esta se refere ao símbolo δ. No entanto, se em vez do universo da Análise Standard nos colocarmos no universo da Análise Não-Standard, δ pode ser representada (embora de forma não única) por uma função no sentido rigoroso do termo, podendo mesmo requerer-se que tal função seja indefinidamente diferenciável.

2. A FUNÇÃO DELTA DE DIRAC

2.1. Significado Operacional

Recorde-se, antes de mais, que se chama **suporte** de uma função $\varphi: \mathbb{R} \to \mathbb{C}$ ao fecho do conjunto dos pontos onde φ não se anula. Sendo p um número inteiro não negativo denota-se por $C_0^p \equiv C_0^p(\mathbb{R})$ o espaço vectorial de todas as funções continuamente diferenciáveis pelo menos até à ordem p cujo suporte é compacto [3]. O espaço das funções pertencentes a C_0^p qualquer que seja $p \in \mathbb{N}$ denota-se geralmente por C_0^∞. [4]

Considere-se a função H_c definida como se indica em (3) onde c designa agora um número real qualquer. Sendo φ uma função em C_0, o integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_c(x)\varphi(x)dx = \int_0^{+\infty} \varphi(x)dx \qquad (4)$$

é bem definido qualquer que seja φ. O segundo membro de (4) mostra mesmo que o valor daquele integral não depende da constante $c \in \mathbb{R}$ consi-

---

[2] Para uma abordagem mais profunda o leitor interessado pode consultar, por exemplo, as referências bibliográficas e, em particular, o livro do Professor Campos Ferreira recentemente editado pela Fundação Calouste Gulbenkian [3].

[3] Um compacto de $\mathbb{R}$ é um conjunto limitado e fechado.

[4] Este espaço tem elementos diferentes da função nula, como se pode provar, por exemplo, com a função de Schwartz $\varphi: \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ definida por $\varphi(x) = exp\left(\frac{-1}{1-x^2}\right)$ se $|x| \leq 1$ e $\varphi(x) = 0$ se $|x| > 1$.

derada em H_c. Pode então identificar-se toda a família de funções localmente integráveis $\{H_c\}_{c\in\mathbb{R}}$ com a funcional $\mathbf{H}:C_0 \to \mathbb{C}$ definida por

$$<\mathbf{H},\varphi> \equiv \mathbf{H}[\varphi] = \int_0^{+\infty} \varphi(x)dx$$

Esta funcional é independente do valor de *c* razão pela qual se pode denotar simplesmente por **H** [5]. Como já foi referido, por abuso de linguagem, fala-se muitas vezes na *função* **H**, mas em bom rigor esta designação de função só pode ser legitimada se entendida num sentido generalizado. Qualquer dos elementos H_c pode ser usado para representar **H** símbolo este que, quando muito, especifica uma classe de equivalência de funções.

A identificação de uma família de funções com uma funcional é frequente em Análise Matemática. Qualquer função localmente integrável $f:\mathbb{R}\to\mathbb{C}$ dá origem a uma função generalizada **F** entendida naquele sentido, isto é, a uma funcional $\mathbf{F}:C_0 \to \mathbb{C}$ definida por

$$<\mathbf{F},\varphi> \equiv \mathbf{F}[\varphi] = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)f(x)dx \tag{5}$$

O símbolo **F** denota também uma classe de equivalência de funções visto que se pode substituir *f* por outra qualquer função $f_1:\mathbb{R}\to\mathbb{C}$ desde que se tenha $f_1(x)=f(x)$ em quase toda a parte (isto é, em todo o $\mathbb{R}$ excepto, quando muito, num conjunto de medida nula). Se *f* for uma função contínua pode, sem qualquer perigo de confusão, identificar-se a funcional **F** com *f* já que, neste caso, a classe de equivalência **F** contém apenas um elemento com aquela propriedade.

Suponha-se agora que *f* pertence a C^1 e seja φ uma função também continuamente diferenciável de suporte compacto contido, por exemplo, no intervalo $[a,b]\subset\mathbb{R}$; fazendo uma integração por partes e atendendo a que $\varphi(a)=\varphi(b)=0$ vem

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f'(x)\varphi(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)[-\varphi'(x)]dx. \tag{6}$$

A função f', sendo contínua, gera também uma funcional sobre o espaço C_0^1 pelo processo atrás indicado que, pelas razões então invocadas, se pode identificar com f'. Assim sendo, é natural designar esta funcional por derivada da funcional **F** gerada por *f* e, com este sentido, representá-la pelo símbolo **DF**. Da equação (6) resulta que a funcional $\mathbf{DF}:C_0^1 \to \mathbb{C}$ se pode, neste caso, definir para qualquer $\varphi \in C_0^1$ por

$$<\mathbf{DF},\varphi> = \int_{-\infty}^{+\infty} f'(x)\varphi(x)dx \tag{7}$$

ou, indiferentemente, por

$$<\mathbf{DF},\varphi> = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)[-\varphi'(x)]dx \tag{8}$$

Escolhendo a equação (8) para definir **DF**, pode então estender-se o operador de derivação **D** a toda a funcional **F** gerada por uma função *f* que seja

[5] Este facto, provavelmente, justifica que em muitos livros de texto elementares a definição da função de Heaviside seja restrita ao conjunto $\mathbb{R}\setminus\{0\}$.

apenas localmente integrável; neste caso, f' e, portanto o segundo membro de (7), pode não fazer sentido, mas o integral do segundo membro de (8) é sempre bem definido. Por exemplo,

$$x_+^{\frac{1}{2}} = \begin{cases} +\sqrt{x} & \text{se} \quad x \geq 0 \\ 0 & \text{se} \quad x < 0, \end{cases}$$

é uma função absolutamente contínua, diferenciável no sentido usual apenas em $\mathbb{R} \setminus \{0\}$. A sua derivada clássica é a função

$$\frac{1}{2} x_+^{-\frac{1}{2}} = \begin{cases} +1/2\sqrt{x} & \text{se} \quad x > 0 \\ 0 & \text{se} \quad x < 0, \end{cases}$$

que não é limitada em qualquer vizinhança da origem. No entanto, qualquer que seja a função $\varphi \in C_0^1$ as funções $x_+^{\frac{1}{2}}$ e $\frac{1}{2} x_+^{-\frac{1}{2}}$ verificam a equação (6). Então $\frac{1}{2} x_+^{-\frac{1}{2}}$ é um representante da derivada **DF** da funcional **F** gerada pela função ordinária $x_+^{\frac{1}{2}}$.

Considere-se de novo a equação (6) quando se substitui *f* por um representante qualquer H_c da função generalizada **H**. A função $H_c(x)$ admite como derivada ordinária, qualquer que seja $c \in \mathbb{R}$, a função que é nula em todos os pontos $x \neq 0$ e não é definida no ponto $x = 0$. Então do lado esquerdo da equação (6), para qualquer $\varphi \in C_0^1$, obtém-se

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) H_c'(x) dx = \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \int_{-\infty}^{-\varepsilon} \varphi(x) H_c'(x) dx + \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \int_{\varepsilon}^{+\infty} \varphi(x) H_c'(x) dx \equiv 0;$$

do lado direito de (6), supondo que *j* tem suporte contido no intervalo $[a,b]$, obtém-se

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [-\varphi'(x)] H_c(x) dx = \int_0^b [-\varphi'(x)] dx = [-\varphi'(x)]_0^b = \varphi(0)$$

resultado este que, de novo, se verifica ser independente da constante $c \in \mathbb{R}$. A fórmula (6) de integração por partes deixou de verificar-se. No entanto a definição de derivada de uma funcional sobre C_0 dada em (8) permite estender à funcional **H** a noção de derivada obtendo-se a funcional derivada $\mathbf{DH}: C_0^1 \to \mathbb{C}$ que é definida por

$$< \mathbf{DH}, \varphi > = \int_{-\infty}^{+\infty} H_c(x) [-\varphi'(x)] dx = \varphi(0)$$

para qualquer $\varphi \in C_0^1$. Esta funcional, que realiza a chamada **operação de amostragem** $\varphi \mapsto \varphi(0)$, é normalmente denotada pelo símbolo δ, tendo-se então

$$\delta = \mathbf{DH},$$

podendo dizer-se, com este sentido, que *a função delta de Dirac é a derivada (generalizada) da função de salto unitário de Heaviside* . Se se interpretar a expressão

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) \varphi(x) dx \quad \left(\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{DH}(x) \varphi(x) dx \right)$$

num sentido meramente simbólico, atribuindo-lhe, por definição, o valor que a funcional derivada, **DH**, assume no ponto $\varphi \in C_0^1$, pode então restaurar-se a validade formal da fórmula de integração por partes e escrever

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)\varphi(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{H}(x)\left[-\varphi'(x)\right]dx$$

onde o integral no segundo membro é entendido no sentido usual quando se substitue **H** por uma sua representante H_x arbitrária. Daqui resulta a expressão simbólica

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\delta(x)dx = \varphi(0). \tag{9}$$

Considerando, em particular, a função $\varphi(x) = 1,\ \forall_{x \in \mathbb{R}}$ obtém-se a formula (2) proposta (heuristicamente) por Dirac. Observe-se, finalmente, que à fórmula (9) se pode dar um sentido mais geral podendo mesmo ser escrita para qualquer função φ que seja apenas contínua numa vizinhança da origem.

2.2. Derivação Generalizada.

Visto que C_0^∞ está contido em C_0^p qualquer que seja $p \in \mathbb{N}_0$, então tudo o que acima se disse permanece válido quando se consideram apenas funções em C_0^∞. Sem qualquer perda de generalidade, e por uma questão de simplicidade, tomar-se-á C_0^∞ para domínio das funcionais consideradas a menos que, explicitamente, se diga o contrário. Tendo (8) como motivação, pode agora introduzir-se a seguinte definição:

Definição 2.1 *Dada uma funcional F definida em* C_0^∞ *chama-se* **derivada generalizada** *de* **F** *à funcional* **DF** *definida por*

$$< \mathbf{DF}, \varphi > \equiv (\mathbf{DF})[\varphi] - \mathbf{F}[-\varphi'] \equiv < \mathbf{F}, -\varphi' >$$

qualquer que seja $\varphi \in C_0^\infty$.

Seja $x_+ : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ a função definida por

$$x_+ = \begin{cases} x & \text{se} \quad x > 0 \\ 0 & \text{se} \quad x < 0. \end{cases}$$

Visto tratar-se de uma função contínua em $\mathbb{R}$ pode identificar-se, sem qualquer perigo de confusão, à funcional que ela gera em C_0^∞. Denotando esta funcional pelo mesmo símbolo, tem-se então

$$< x_+, \varphi > = \int_0^{+\infty} x\varphi(x)dx$$

qualquer que seja $\varphi \in C_0^\infty$. A derivada generalizada de x_+ é a funcional $\mathbf{D}x_+ : C_0^\infty \to \mathbb{C}$ definida por

$$\mathbf{D}x_+[\varphi] = < x_+, \varphi' > = \int_0^{+\infty} x[\varphi'(x)]dx = \int_0^{+\infty} \varphi(x)dx$$

o que mostra que a funcional $\mathbf{D}x_+$ coincide com a função salto unitário de Heaviside, **H**. Com este sentido pode escrever-se

$$\mathbf{H} = \mathbf{D}x_+.$$

A derivada de $\mathbf{D}x_+$ é a funcional $\mathbf{D}^2 x_+ : C_0^\infty \to \mathbb{C}$ definida por

$$\mathbf{D}^2 x_+[\varphi] = <\mathbf{D}x_+, -\varphi'> = <x_+, \varphi''> = -\int_0^{+\infty} x\varphi''(x)dx = \varphi(0)$$

o que mostra que $\mathbf{D}^2 x_+$ coincide com a função delta de Dirac. Com este sentido pode também escrever-se

$$\delta \equiv \mathbf{D}\mathbf{H} = \mathbf{D}^2 x_+ ,$$

o que significa que *a função delta de Dirac é igual à segunda derivada generalizada da função contínua* x_+.

Aplicando agora a definição 2.1 à função delta, vem

$$\mathbf{D}\delta[\varphi] = <\mathbf{D}\delta, \varphi> = <\delta, -\varphi'> = -\varphi'(0) \tag{10}$$

qualquer que seja $\varphi \in C_0^\infty$. A derivada generalizada $\mathbf{D}\delta$ da funcional δ representa-se frequentemente por δ' embora esta notação tenha o inconveniente de se confundir com a operação usual de derivação. Esta prática está, no entanto, muito vulgarizada e, de facto, não apresenta grandes perigos de confusão pois fica claro a partir do contexto qual o sentido que deve ser dado à operação. Por indução finita pode definir-se a derivada generalizada de ordem $m \in \mathbb{N}_0$ da funcional δ obtendo-se

$$\mathbf{D}^m \delta[\varphi] \equiv \delta^{(m)}[\varphi] = <\delta, (-1)^m \varphi^m> = (-1)^m \varphi^{(m)}(0) \tag{11}$$

qualquer que seja $\varphi \in C_0^\infty$. A fórmula (11) pode interpretar-se simbolicamente da seguinte forma

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta^{(m)}(x)\varphi(x)dx = (-1)^m \varphi^{(m)}(0)$$

que é uma fórmula generalizada, também proposta por Dirac. Pode então concluir-se que *a função delta de Dirac é indefinidamente derivável e ainda que a derivada* $\delta^{(m)}$ *de qualquer ordem* $m \in \mathbb{N}_0$ *é a derivada (generalizada) de ordem m + 2 da função contínua* x_+.

3. REPRESENTAÇÕES NÃO STANDARD

3.1. Limites Generalizados e *Integração

Considere-se, por exemplo, a sucessão de funções $d_n : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$, $n = 1, 2, \ldots$ definidas por

$$d_n(t) = \begin{cases} n^2 t & se \quad 0 < t \leq 1/n \\ 2n - n^2 t & se \quad 1/n < t < 2/n \\ 0 & se \quad t \notin (0, 2/n). \end{cases}$$

O limite pontual desta sucessão de funções é a função nula em toda a parte, ou seja, $\lim_{n\to\infty} d_n(t) = 0, \ \forall_{t\in\mathbb{R}}$. Esta sucessão de funções possui, no entanto, algumas propriedades interessantes.

(1) Visto que o integral de d_n estendido a $\mathbb{R}$ é igual a 1, para todo $n \in \mathbb{N}$, então

$$\lim_{n \to \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d_n(t)\,dt = 1$$

enquanto que o integral do limite pontual de d_n (quando $n \to \infty$) é igual a zero. Este fenómeno, bem conhecido, resulta do facto de os operadores de integração e limite não serem, em geral, comutáveis. De qualquer forma não deixa de causar alguma perplexidade (ao nível da intuição) o facto de ser diferente de zero o limite do integral de uma sucessão de funções que tende (pontualmente) em toda a parte para a função nula. Mas tal perplexidade, se assim se pode dizer, é ainda mais justificável quando se considera um limite do tipo

$$\lim_{n \to \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d_n(t)\varphi(t)\,dt$$

onde φ designa uma função contínua numa vizinhança da origem. Visto que,

$$\begin{aligned}\varphi(0) - \int_{-\infty}^{+\infty} d_n(t)\varphi(t)\,dt &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\varphi(0) - \varphi(t)\right] d_n(t)\,dt \\ &= \int_0^{1/n} \left[\varphi(0) - \varphi(t)\right] n^2 t\,dt + \int_{1/n}^{2/n} \left[\varphi(0) - \varphi(t)\right]\left(2n - n^2 t\right) dt\end{aligned}$$

e, como para n suficientemente grande, se pode supor que $\varphi(0) - \varphi(t)$ é uma função contínua no intervalo $]0, 2/n[$ então, aplicando o Teorema do Valor Médio generalizado, vem

$$\varphi(0) - \int_{-\infty}^{+\infty} d_n(t)\varphi(t)\,dt = \frac{1}{2}\left[\varphi(0) - \varphi(\xi_n)\right] + \frac{1}{2}\left[\varphi(0) - \varphi(\eta_n)\right]$$

onde $0 < \xi_n < 1/n$ e $1/n < \eta_n < 2/n$. Fazendo n tender para infinito ξ_n e η_n tendem para 0 e, portanto,

$$\lim_{n \to \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d_n(t)\varphi(t)\,dt = \varphi(0),$$

o que permite concluir que, embora a sucessão $(d_n)_{n \in \mathbb{N}}$ *"tenda a desaparecer"* quando n tende para infinito, não o faz sem deixar *"marcas"* em todas as funções φ contínuas numa vizinhança da origem, tomadas para funções teste. Procuremos agora uma interpretação não-standard para estes factos.

Seja $(f_n)_{n \in \mathbb{N}}$ uma sucessão de funções standard cada uma das quais é definida e integrável no conjunto $A_n \subset \mathbb{R}$. Pode então definir-se o ***integral** da função interna $F \equiv \left[(f_n)_{n \in \mathbb{N}}\right]$ estendido ao conjunto $A \equiv \left[(A_n)_{n \in \mathbb{N}}\right] \subset {}^*\mathbb{R}$ como sendo o número hiper-real

$${}^*\!\int_A F(x)\,dx = \left[\left(\int_{A_n} f_n(t)\,dt\right)_{n \in \mathbb{N}}\right].$$

As propriedades do integral (standard) são transferidas para o *integral de funções internas; em particular, facilmente se estabelece uma versão não standard para os Teoremas da Média. Se $A_n = A$ para todo o $n \in \mathbb{N}$ e $F = {}^*f$ onde $f : A \to \mathbb{R}$ é uma função integrável, então

$${}^*\!\int_A {}^*f(x)\,dx \equiv \left[\left(\int_A f(t)\,dt\right)_{n \in \mathbb{N}}\right] = {}^*\left(\int_A f(t)\,dt\right)$$

isto é, neste caso, os valores do *integral e do integral usual coincidem.

Considerando em particular a função interna $\Delta_d \equiv \left[(d_n)_{n\in\mathbb{N}}\right]$ que, embora tenha sombra nula em $\mathbb{R}$, não é a função nula em $^*\mathbb{R}$, tem se o seguinte

$$^*\int_{-a}^{a} \Delta_d(x)dx = 1 \quad \text{e} \quad {}^*\int_{-a}^{a} \Delta_d(x)\,{}^*\varphi(x)dx \approx \varphi(0)$$

onde $a>0$ é um número real qualquer e φ é uma função contínua numa vizinhança da origem. Estas duas propriedades indicam que a função interna Δ_d poderá representar, no universo da ANS, o objecto standard que é a função delta de Dirac na medida em que Δ_d satisfaz algumas das propriedades mais características de δ, adequadamente interpretadas. Se, no entanto, se pretender trabalhar com derivadas da função δ então Δ_d (que não é *diferenciável) pode não ser a representação mais conveniente. Neste caso será desejável representar δ por uma função interna Δ de tal modo que, para todo o $m \in \mathbb{N}_1, \delta^{(m)}$ possa ser representada por $^*\mathbf{D}^m\Delta$. Substitui-se deste modo a *derivação generalizada* de funcionais standard pela *derivação usual* de funções internas do universo da ANS.

3.2. Estudo Elementar de Funçoes Delta

Seja $g(t)$, $t \in \mathbb{R}$ uma função pertencente a $C^\infty(\mathbb{R})$, positiva[6] e monotonamente convergente para zero quando $t \to \pm\infty$, tal que

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(t)dt = 1$$

A função interna $\Delta_g : {}^*\mathbb{R} \to {}^*\mathbb{R}$ definida por $\Delta_g(x) = \omega.{}^*g(\omega x)$, onde $\omega \equiv \left[(n)_{n\in\mathbb{N}}\right] \in {}^*\mathbb{N}_\infty$, satisfaz a condição[7]

$$\Delta_g(x) \approx 0, \quad \forall_{x \neq 0} \quad . \tag{12}$$

Dada uma sucessão $(a_n)_{n\in\mathbb{N}}$ de números reais positivos que tende para $+\infty$ então $\gamma = \left[(a_n)_{n\in\mathbb{N}}\right]$ é um número hiper-real positivo infinito; como

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} g(t)dt = \lim \int_{-a}^{a} g(t)\,dt = \lim \int_{-a}^{a} ng(nt)dt$$

pode, consequentemente, escrever se

$$^*\int_{-a}^{a} \Delta_g(x) = \int_{-a}^{a} ng(nt)dt \approx 1 \tag{13}$$

As equações (12) e (13) mostram que a função Δ_g realiza, no universo da análise não-standard, a compatibilização das propriedades (1) e (2) referidas em §1, após a substituição do sinal = pelo sinal ≈ e do símbolo ∞ pelo nú-

[6] Esta restrição pode ser substituída por outras condições permitindo que g seja apenas condicionalmente integrável. Deste modo poderão obter-se representações não standard para a função delta com sinal arbitrário.

[7] A justificação de que esta condição fica assegurada pelas restrições impostas à função g, pode fazer-se apelando ao Teorema de Pringsheim mencionado, por exemplo no *Curso de Algebra Superior* de J. Vicente Gonçalves (2ª ed. pg 117).

mero infinito positivo.[8] Seja $\nu \equiv \left[(m_n)_{n\in\mathbb{N}}\right]$ um número infinito positivo arbitrariamente fixado (pode supor-se $m_n > 0, \forall_{n\in\mathbb{N}}$); como

$$\lim_{n\to\infty}\int_{m}^{+m_n} g(t)\,dt = 1$$

então

$$1 = \int_{\nu}^{+\nu} {}^*g(\tau)\,d\tau = {}^*\!\int_{\nu/\omega}^{+\nu/\omega} \omega\, {}^*g(\omega x)\,dx = {}^*\!\int_{\nu/\omega}^{+\nu/\omega} \Delta_g(x)\,dx,$$

donde se pode concluir que, qualquer que seja o número hiper-real infinito $\gamma \geq \nu/\omega$,

$${}^*\!\int_{-\gamma}^{+\gamma} \Delta_g(x)\,dx = {}^*\!\int_{-\nu/\omega}^{+\nu/\omega} \Delta_g(x)\,dx = 0.$$

Fazendo, por exemplo, $\nu = \sqrt{\omega}$ vem $\nu/\omega = 1/\sqrt{\omega} \equiv \varepsilon \in \mathbf{mon}(0)$, obtendo-se então

$${}^*\!\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \Delta_g(x)\,dx \approx 1 \quad \text{e} \quad {}^*\!\int_{-\gamma}^{-\varepsilon} \Delta_g(x)\,dx \approx 0 = {}^*\!\int_{+\varepsilon}^{+\gamma} \Delta_g(x)\,dx$$

o que mostra que o *integral da função interna Δ_g é infinitesimal fora de uma vizinhança infinitesimal da origem.*

Seja agora $f: \mathbb{R} \to \mathbb{C}$ uma função limitada[9] contínua na origem; qualquer que seja o número infinitesimal $0 < \varepsilon \equiv \left[(e_n)_{n\in\mathbb{N}}\right]$ tal que $\omega\varepsilon \in {}^*\mathbb{R}_+$ e qualquer que seja o número infinito $\gamma > \omega\varepsilon$, vem

$${}^*\!\int_{-\gamma}^{+\gamma} \Delta_g(x)\,{}^*f(x)\,dx = \left|{}^*\!\int_{-\gamma}^{-\varepsilon} + {}^*\!\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} + {}^*\!\int_{+\varepsilon}^{+\gamma}\right| \Delta_g(x)\,{}^*f(x)\,dx$$

Como *f* é limitada então

$$\left|{}^*\!\int_{-\gamma}^{-\varepsilon} \Delta_g(x)\,{}^*f(x)\,dx\right| = \left|\left[\left(\int_{-m_n}^{-e_n} n g(nt) f(t)\,dt\right)_{n\in\mathbb{N}}\right]\right| \leq \|f\|_\infty \cdot \left[\left(\int_{-m_n}^{-e_n} g(\tau)\,d\tau\right)_{n\in\mathbb{N}}\right] \approx 0$$

e, análogamente, para o integral estendido ao intervalo $[-\gamma, \varepsilon]$. Obtém-se então

$${}^*\!\int_{-\gamma}^{+\gamma} \Delta_g(x)\,{}^*f(x)\,dx = {}^*\!\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \Delta_g(x)\,{}^*f(x)\,dx = {}^*f(\tau)\,{}^*\!\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \Delta_g(x)\,dx \approx {}^*f(\tau)$$

onde $-\varepsilon < \tau < +\varepsilon$. Da continuidade de *f* na origem resulta que se tem ${}^*f(\tau) \approx f(0)$ e, portanto,

[8] Se, em particular, se escolher para *g* uma função indefinidamente diferenciável em $\mathbb{R}$ e de suporte contido num intervalo [0, a], para algum a>0, então $\Delta_g(x)$, $x \in {}^*\mathbb{R}$ é uma função nula em todo o ponto standard (incluindo a origem) que não é a função nula do universo da análise não-standard

[9] No caso de *f* não ser limitada obter-se-á o mesmo resultado desde que *g* seja uma função de suporte compacto. Neste caso Δ_g será nula (e não apenas infinitesimal) fora da mónoda da origem.

$$^{*}\int \Delta_{\omega}(x) * f(x)dx = f(0)$$

ou seja: Δ_{ω} realiza a operação de amostragem da função *f*, operação esta, que é característica da função delta de Dirac. Consequentemente, pode escrever-se

$$< \delta, f > = \mathrm{st}\left({}^{*}\int \Delta_{\omega}(x) * f(x)dx \right) = f(0)$$

Analogamente, se obteria a igualdade

$$< \delta^{(m)}, f > = \mathrm{st}\left({}^{*}\int_{-\omega}^{+\omega} {}^{*}\mathbf{D}^{m}\Delta_{\omega}(x) * f(x)dx \right) = (-1)^{m} f^{(m)}(0). \qquad (14)$$

para $m \in \mathbb{N}_0$ qualquer e *f* limitada e suficientemente diferenciável na origem.

Definição 3.1 *Chamar-se-á aqui* **função delta** *a toda a função interna indefinidamente *diferenciável que satisfaça as propriedades (12) e (13).* [10]

Designando por $C_b^p\{0\}$ o espaço vectorial (sobre $\mathbb{C}$) de todas as funções limitadas p-vezes continuamente diferenciáveis numa vizinhança da origem então, embora o traço de uma função delta em $\mathbb{R}$ em geral não exista, pode falar-se do *traço de uma função delta em* $C_b\{0\}$ ou do traço da *derivada de ordem *p* de uma função delta em $C_b^p\{0\}$. Os espaços $C_b^p\{0\}$ funcionam assim como uma espécie de *"filtros"* do universo standard que permitem detectar a presença de funções delta ou suas *derivadas no universo não-standard onde aquele se encontra mergulhado. Todas as propriedades lineares (soma, produto por um numero finito ou *derivação) são detectáveis por aqueles "filtros". O mesmo não se pode dizer quanto às operações não lineares. Por exemplo, o produto de funções delta ou de *derivadas de funções delta já não é geralmente detectável através dos "filtros" $C_b^p\{0\}$.

Exemplo 3.1 Seja θ uma função positiva indefinidamente diferenciável de suporte compacto contido no intervalo [a,b], cujo integral estendido a $\mathbb{R}$ é igual a 1. Então $\Delta_{\omega}(x) = \omega * \theta(\omega x)$, $x \in {}^{*}\mathbb{R}$ é uma função delta que se anula fora do intervalo infinitesimal $[\varepsilon_a, \varepsilon_b] \subset \mathbf{mon}(0)$, onde $\varepsilon_a = a/\omega$ e $\varepsilon_b = b/\omega$. Dada uma função $f \in C_b\{0\}$ tem-se então

$$^{*}\int \Delta_{\omega}(x) * f(x)dx = f(0)$$

O quadrado de Δ_{ω}, é uma função interna indefinidamente *diferenciável que em geral já não será uma função delta. Para $f \in C_b\{0\}$ qualquer

$$^{*}\int_{\tau}^{\tau'} \Delta_{\omega}^{2}(x) * f(x)dx = {}^{*}\int_{\tau}^{\tau'} \Delta_{\omega}^{2}(x) * f(x)dx = \Delta_{\omega}(\tau) {}^{*}\int_{\tau}^{\tau'} \Delta_{\omega}(x) * f(x)dx = \Delta_{\omega}(\tau) f(0)$$

[10] Note-se que esta definição comporta classes de funções internas mais gerais que as apresentadas até agora. Por outro lado, convém notar também que existem na literatura definições de função delta ainda mais gerais que esta

onde $\varepsilon_a < \tau < \varepsilon_b$. Se $f(0) \neq 0$ então $\Delta_\theta(\tau) f(0)$ será, geralmente, um número infinito o que mostra que Δ_θ^2 não é uma função delta.

Pode acontecer, no entanto, que θ seja uma função para a qual $\Delta_\theta(\tau)$ tome, para cada $f \in C_b\{0\}$, um valor limitado; neste caso obter-se-á

$$^*\int_{-\gamma}^{+\gamma} \Delta_\theta^2(x) * f(x)dx = c_f \cdot {}^*\int_{-\gamma}^{+\gamma} \Delta_\theta(x) * f(x)dx$$

igualdade esta que pode servir de justificação para o resultado $\delta^2 = c\delta$, com *c* constante arbitrária, que aparece referido na literatura.

Exemplo 3.2 A função interna definida por

$$\Delta(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\omega}{1 + \omega^2 x^2} \quad x \in {}^*\Re$$

é, como facilmente se verifica, uma função delta.

O produto $x\Delta(x)$, $x \in {}^*\mathbb{R}$ é uma função interna que é infinitesimal em todo o ${}^*\mathbb{R}_b$ tendo por isso traço nulo em $\mathbb{R}$; para toda a função $f \in C_b\{0\}$ tem-se que

$$\mathrm{st}\left({}^*\int_{-\gamma}^{+\gamma} x\Delta(x) * f(x)dx \right) = 0$$

o que corresponde ao resultado (standard) $x\delta(x) = 0$. No entanto o facto de $x\Delta(x)$ ser infinitesimal mas não nula é importante em conexão com o *Resultado de Schwartz* sobre a impossibilidade de definir um produto de distribuições que prolongue o produto usual de funções. A distribuição $V_p\{x^{-1}\}$, *valor principal segundo Cauchy* de x^{-1}, pode ser representada pela função interna

$$V(x) = \frac{\omega x}{1 + \omega^2 x^2}, \quad x \in {}^*\mathbb{R}$$

tendo-se então que o produto $V(x)x\Delta(x)$ não depende da ordem pela qual é executado. Pode, no entanto, provar-se que tal produto, no universo da análise não standard, não representa qualquer distribuição (standard).

Note-se ainda que

$$xV(x) = \frac{\omega x}{1 + \omega^2 x^2} = 1 - \frac{1}{1 + \omega^2 x^2}, \quad x \in {}^*\mathbb{R}$$

difere de **1** por uma função que é infinitesimal em toda a parte excepto na mónada da origem; para qualquer $\varphi \in C_0^\infty$ tem-se,

$$^*\int_{-\gamma}^{+\gamma} xV(x) * \varphi(x)dx = {}^*\int_{-\gamma}^{+\gamma} 1 * \varphi(x)dx - \frac{\pi}{\omega} {}^*\int_{-\gamma}^{+\gamma} \frac{1}{\pi} \frac{\omega}{1 + \omega^2 x^2} * \varphi(x)dx \approx {}^*\int_{-\gamma}^{+\gamma} 1 * \varphi(x)dx$$

o que significa que o traço de $xV(x)$ em C_0^∞ é infinitamente próximo da distribuição regular gerada pela função **1**.

Exemplo 3.3 Muitos outros resultados sobre produtos de distribuições que aparecem referidos na literatura são susceptíveis de uma interpretação não-

standard como a dos exemplos anteriores. Para citar apenas mais um exemplo, observe-se que a igualdade

$$\mathbf{V}_p\{x^{-1}\}(x) = \frac{1}{\pi}\frac{\omega(x)}{(1+\omega(x))^2} \in \mathbf{D}\,\frac{1}{\pi}\frac{\omega}{1+\omega(x)}$$

está de acordo com o redultado $V_p\{x^{-1}\}=\delta$ e $\frac{1}{\pi}\delta$

Note-se porém que nao sendo as distribuições representáveis por funções internas de forma única as conclusões sobre produtos de funções internas não podem transferir-se directamente para o universo standard. Trabalhando com representações distintas para $\mathbf{V}_p\{x^{-1}\}$ e δ obter-se-ão, em geral, resultados também diferentes.

AGRADECIMENTO

Quero agradecer ao Senhor Professor Jaime Campos Ferreira a leitura cuidadosa que se dignou fazer deste trabalho, bem como as sugestões apresentadas para melhoria do mesmo

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Dirac, Paul M., *"The Principles of Quantum Mechanics"*, Cambridge University Press, 1930

[2] Lützen, J., *"The Pre-History of the Theory of Distributions"*, Springer-Verlag, 1980

[3] Campos Ferreira, J., *Introdução à Teoria das Distribuições*, Serviço de Educação da Fundação Calouste Gulbenkian, 1993

[4] Sousa Pinto, J., *As Funções Internas do Universo da Análise Não Standard*, Boletim da BPM, n.º 31 (1995), pp 17-2

[5] Laugwitz, D., *Infinitesimals in Physics*, Papers dedicated to Prof L. Iliev's 70th Anniversary, Sofia pp. 233-243

ESTUDO GEOFÍSICO E VIGILÂNCIA DE VULCÕES ACTIVOS: O VULCÃO DO FOGO

Sandra Heleno da Silva
Aluna do 5.º ano da LEFT e estagiária do Grupo de Física da Terra e do Ambiente do IST (GFTA)

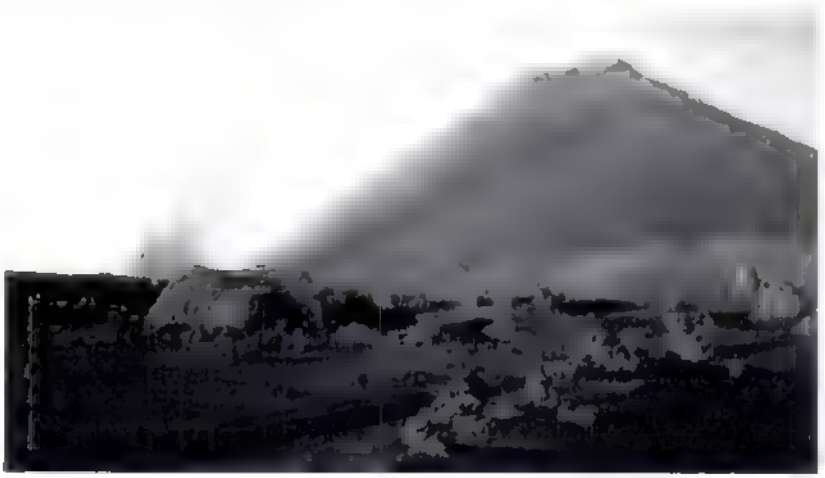
A observação de vulcões em todo o mundo e o estudo das erupções vulcânicas levou à descoberta de sinais precursores destes desastres e ao desenvolvimento de métodos de vigilância, que consistem na monitorização de um conjunto de parâmetros geofísicos e consequente estabelecimento de uma fronteira delimitando a "normalidade" do vulcão.

Posto isto, a detecção de desvios à "normalidade" (em pelo menos duas variáveis, para evitar falsos alarmes) deverá levar às acções de protecção civil adequadas a cada caso.

PARÂMETROS GEOFÍSICOS SIGNIFICATIVOS

Sinais sísmicos

A sua medição é o método mais comum na previsão de uma erupção vulcânica, pois esta é antecedida por um aumento (em número e violência) dos tremores locais, devidos quer à ascensão do magma, quer à ocorrência de fracturas que lhe dão passagem, podendo mesmo observar-se uma subida do foco ou fonte dos sismos – na erupção do Kilauea de Dezembro de 1959, os sismógrafos instalados permitiram um aviso com seis meses de antecedência, registando tremores à profundidade de 50 km; com a passagem do tempo, a profundidade focal dos sismos foi diminuindo, o que permitiu uma medida da velocidade da subida e a previsão da data da erupção (1)



Outras evidências precursoras das erupções têm vindo a ser vigiadas e estudadas, nomeadamente a predominância de ondas sísmicas de alta frequência (associada à predominância de formação de novas fracturas em detrimento da actividade das já existentes), a diminuição do parâmetro b – declive da curva

logarítmica magnitude/freq. de ocorrência (relacionada com o aumento da área das fracturas, devido ao aumento do campo de tensões) e o surgimento de sinais de frequência confinada e decaimento fraco (que se acredita serem gerados por ressonância forçada nas condutas magmáticas) (2, 3)

Deformação do solo

Antes de uma erupção é de esperar um entumescimento do aparelho vulcânico, devido ao armazenamento de magma ou gás; esta deformação pode ser medida por inclinómetros, e uma mudança de inclinação que não caia dentro das usuais (devidas à variação da temperatura, às marés terrestres,...) deve ser tomada como um sério sinal precursor de erupção, como várias observações em vulcões activos têm demonstrado (uma variação gradual da inclinação do solo precede a erupção, durante a qual se dá um retorno à posição inicial). (4, 5)

Também a deformação horizontal pode ser monitorizada, mediante a colocação de extensómetros em fracturas pré-existentes.

Outros parâmetros

A temperatura de nascentes, fumarolas e mesmo do solo sofre muitas vezes um aumento brusco antes de uma erupção, este parâmetro deve no entanto ser analisado em conjunto com outros, pois dá muitas vezes origem a falsos alarmes.

Métodos químicos (análise química de fumarolas e nascentes), magnéticos e gravimétricos (detectando movimentos do magma em profundidade) têm sido usados em menor escala

LIMITAÇÕES

Os sinais precursores de uma erupção variam de vulcão para vulcão : factores como o grau de obstrução das condutas entre erupções ou teor de sílica do magma (intimamente relacionado com a viscosidade das lavas) são determinantes, tendendo os vulcões de condutas fechadas, alta viscosidade e erupções menos frequentes a manifestarem maior sismicidade e deformação do solo, pela sua capacidade de suportarem maiores tensões (6)

Assim, enquanto num extremo temos, por exemplo, a erupção de Coseguina, que se deu sem qualquer sinal precursor, temos também no outro extremo casos como o Vesúvio, que nos últimos anos tem dado fortes sinais de aviso sem consequências. (1)

E portanto de extrema importância um estudo sério dos processos eruptivos dos vulcões activos, associado a um esquema de monitorização. Existem, no presente, grandes disparidades nesta área para diferentes zonas do globo, com uma grande parte dos vulcões potencialmente perigosos sem a vigilância adequada

O VULCÃO DO FOGO

Sendo a única a manter um vulcanismo activo entre as ilhas de Cabo Verde, a ilha do Fogo é ela própria um enorme vulcão: de forma grosseiramente cónica, descentrada, apresenta no seu topo (a 1600 m de altitude) aquilo que é a estrutura mais marcante do Fogo, a Caldeira, uma depressão aplanada em hemiciclo, com 9 km de diâmetro, delimitada (excepto a Este) por uma escarpa, a Bordeira, que atinge 1000 m de altitude em relação à base. Esta estrutura formou-se por colapso do bloco central, e a aproximação da superfície à câmara magmática levou ao reinício da actividade vulcânica, modelando aquilo que na ilha é chamado "o Vulcão", o cone eruptivo principal, que atinge 2829 m. (7,8)

A base da Caldeira, ou "Cha das Caldeiras", tem sido o celeiro da ilha , com terrenos férteis para a vinha e árvores de fruto, o que levou à fixação das pessoas, constituindo as aldeias de Boca Fonte, Portela e Bangaeira.

Com uma históna eruptiva recente (a última erupção tinha ocorrido em 1951) e a proximidade das populações, era patente a necessidade de um programa de vigilância, e em 1992 deu-se início ao projecto "Estudo geofísico do Vulcão do Fogo", coordenado pelo Prof. João Fonseca, do Dep. Física do IST, e consistindo no seguinte:

- Período de monitorização preliminar (6 meses – 1 ano), com o objectivo de definir o patamar de actividade numa situaçao normal. Após uma instalação inicial de 3 estações sismográficas cedidas pelo Instituto de Meteorologia (IM), pelo período de 3 meses, foram montadas 10 estações sismográficas telemétricas * (cedidas temporariamente pelo Natural Environment Research Council do Reino Unido), 4 inclinómetros e 1 extensómetro ** (instalados com a colaboração do Institut de Physique du Globe de Paris), e ainda 1 sonda geotérmica. ** Esta primeira fase do projecto terminou em Agosto de 1994. (9)
- Monitorização permanente, permitindo a detecção de desvios ao patamar definido, e o melhor conhecimento do vulcão. No dia 3 de Abril de 1995 estavam-se ainda a reunir as condições e os apoios necessários

A ERUPÇÃO

A 3 de Abril de 1995, sem complacências para com os planos humanos, o Fogo entra em erupção, pela segunda vez neste século. Tal como acontecera na primeira, a erupção não se dá na cratera antiga do pico, rompendo antes no sopé deste, através de sete focos eruptivos, número que diminui com o passar dos dias. A erupção foi antecedida por vários tremores de terra, sentidos por alguns dos habitantes da ilha, e apresenta características quer explosivas (com projecção de bombas vulcânicas e lapili, localmente designado por "jorra"), quer efusivas

A erupção não causou vítimas mortais, e apenas algumas pessoas ficaram ligeiramente feridas devido ao pânico que se gerou na altura. As lavas, que pela sua viscosidade avançam lentamente, alcançaram no dia 8 de Abril a aldeia de Boca Fonte, engolindo literalmente as casas, a cooperativa e o precioso depósito de água, perante o olhar corajoso dos seus habitantes.

Destas estações, 6 foram instaladas no Fogo, 3 na Brava e 1 em Santiago

Equipamento instalado na Chã das Caldeiras

A escarpa oeste da Bordeira tinha sido alcançada na noite anterior, cortando o acesso a Portela e Bangaeira, para onde se dirigia outra frente

No dia em que escrevo, 17 de Maio, Boca Fonte continua a ser a única aldeia atingida, e não há razão para pensarmos que o cenário vai mudar. Os terrenos agrícolas da Cha foram, na sua grande parte, destruídos.

O acompanhamento

A pedido das autoridades caboverdianas, uma equipa do IST (João Fonseca, Sandra Silva e Daniel Lála, Dep. Física) desloca-se ao Fogo a 5 de Abril, munida de quatro estações sismográficas de "Strong-motion" , cuja instalação é concluída a 7 de Abril, nas povoações de Mosteiros, Cova Figueira, Patim e S Filipe, situadas no exterior da caldeira e rodeando esta. A escolha dos locais teve de ponderar factores como a geometria da rede, o "fácil" acesso (para permitir recolhas diárias dos dados) e a ligação à rede eléctrica (que não é frequente na ilha).

A esta equipa inicial juntou-se a 8 de Abril Lídia Quental, do Instituto Geológico Mineiro e estudante de mestrado do Dep. de Minas do IST, e a 11 de Abril um elemento do British Geological Survey (BGS), David Stewart, com equipamento sismográfico para reforçar a cobertura da ilha — cinco estações telemétricas munidas de painéis solares, que foram instaladas em Chã das Caldeiras. De 19 a 26 de Abril o projecto contou com a colaboração de Sancho Oliveira, aluno do 4.º ano da LEIC e a 27 de Abril chegou ao Fogo José Luís Pereira, colaborador do GFTA actualmente a realizar o doutoramento na Universidade de Norwich, com mais 4 estações sismográficas cedidas por aquela instituição. ***

O objectivo prioritário deste estudo é a protecção civil. As estações sismográficas de "strong-motion" permitem a visualização (no campo) dos eventos registados, permitindo uma primeira estimativa da localização epicentral (latitude, longitude) dos sismos, em tempo quase real. Esta informação, combinada com os histogramas de ocorrência dos sismos é um valioso indicador do estado da actividade vulcânica.

Um bom exemplo da eficácia do esquema montado ocorreu logo no dia 10 de Abril: a um acréscimo da actividade sísmica durante a manhã (culminada por dois sismos sentidos pela população em algumas aldeias da zona SE da ilha) juntava-se uma forte diminuição da quantidade de lava expelida pelo vulcão Esta situação foi diagnosticada como potencialmente perigosa (pois podia significar um forçamento, pelo magma, de uma outra saída), pelo que se recomendou ao Presidente da Câmara dos Mosteiros, Hugo Rodrigues, que promovesse medidas adequadas de protecção civil. De imediato foi ordenado o corte da estrada que leva à Cha e uma hora depois, a parede Sul do cone eruptivo ruiu, passando as lavas a ser expelidas nessa direcção. A topografia reencaminhou-as para a Chã, e não para a zona terminal da Bordeira, pelo que felizmente o único resultado deste episódio foi a queda de jorra e cinza em toda a zona oriental da ilha.

No Fogo encontra-se desde o dia 11 de Maio Telmo Silva, Eng. Electrotecnico recem-licenciado pelo IST, que assegurará a manutenção da rede até 31 de Julho. A erupção prossegue, com características menos "espectaculares", pois o magma sai agora por fissuras na base do cone, infiltrando-se sob a lava anteriormente expelida, a velocidade da frente de lava estacionou nos 2 metros/dia e nenhuma povoação se encontra sob perigo imediato.

*** De 8 a 12 de Abril deslocaram-se ao Fogo dois sismologistas da Faculdade de Ciências de Lisboa, com equipamento proprio, mas não foi possível incorporar os respectivos dados nesta operação O mesmo se aplica à presença de dois sismologistas do IM que estiveram na ilha entre 7 e 20 de Abril

Fig. 1 Exemplo de um sismo registado nas estações telemétricas da Chã das Caldeiras — Monte Amarelo (FTMA), Monte Cruz (FMCZ), Monte Beco (FMBC), Boca Fonte (FBFT) e Monte Losna (FMLN)

Sugestões para estudos posteriores

O Vulcão do Fogo apresenta um tipo de vulcanismo ainda pouco estudado — o vulcanismo intraplacas, que não pode ser associado nem com as zonas de divergência das placas, caso dos Açores, nem com as zonas de convergência destas, caso do Japão; este tipo de vulcanismo é em geral explicado usando a hipótese dos "hot-spots", pontos em que o manto apresenta "plumas ascendentes" de material fundido, que "furam" a placa à medida que esta se vai deslocando. Mas se esta explicação é intuitiva para arquipélagos cujas ilhas são aproximadamente colineares (como o Hawai), já o caso de Cabo Verde, em formato de ferradura, não é tão evidente.

Os dados registados na rede instalada no Fogo vão permitir estudos conducentes a um melhor conhecimento do vulcão e do seu enquadramento tectónico.

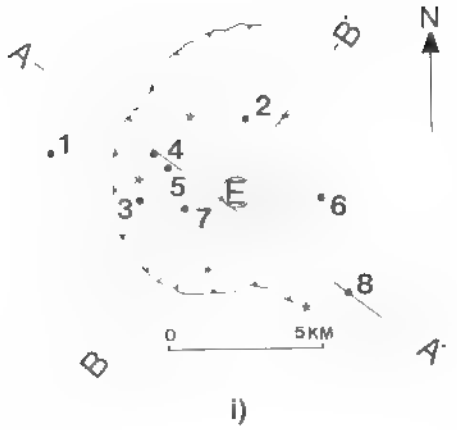
A distribuição hipocentral dos microssismos registados na Chã das Caldeiras durante a erupção dá-nos informação útil no que respeita à localização e forma da câmara magmática, partindo do pressuposto que a câmara é uma zona de baixa rigidez (portanto assísmica) no interior de uma zona sismicamente activa. (4)

Se notarmos, entretanto, o facto de a(s) câmara(s) e os canais magmáticos serem zonas anómalas de velocidade e atenuação das ondas sísmicas, podemos usar uma análise mais sofisticada, denominada tomografia sísmica, que consiste na modelação da estrutura de velocidade e atenuação por baixo do vulcão****.

A rede de estações vai também permitir o estudo dos mecanismos focais dos sismos (orientação do plano de falha, direcção e sentido do deslizamento) e o conhecimento do campo de tensões local (eixos de tensão máximo e mínimo)

Podemos assim chegar a um melhor entendimento dos processos eruptivos do vulcão do Fogo, o que é extremamente importante para a mitigação do risco vulcânico no futuro.

**** Assume-se um modelo inicial (parametrizado em células) e calculam-se as perturbações no modelo a partir das observações do tempo de chegada e amplitude das ondas (em várias estações situadas em volta do volume estudado) — como os parâmetros da fonte sísmica não são conhecidos com exactidão, as perturbações nos instantes de origem e parâmetros hipocentrais devem também ser calculadas (10)



i)

ii)

iii)

Fig. 2 Resultados preliminares da análise dos dados sísmicos registados na rede telemétrica da Chã das Caldeiras. i) localização epicentral dos primeiros oito sismos tectónicos analisados: os epicentros estão indicados por pontos, e as estações telemétricas estão representadas por asteriscos, indicam-se as localizações da escarpa da bordeira e do Pico, bem como o local de erupção (E). ii) projecção dos hipocentros dos oito sismos segundo os cortes AA' e BB' com indicação esquemática da topografia. iii) solução de mecanismo focal conjunta para os oito sismos, indicando fortemente a existência de uma falha subvertical (inclinação de 10°) com o azimute de 120° (aproximadamente NW-SE) e actividade normal, apontando para a existência de um campo de tensões extensivo na direcção NE-SW e para o afundamento do interior da caldeira.

AGRADECIMENTOS

A Missão Sismológica do IST ao Fogo durante a erupção de Abril de 95 conta com o apoio logístico da Câmara Municipal dos Mosteiros, do Ministério da Defesa de Cabo Verde, do Serviço Nacional de Meteorologia e Geofísica de Cabo Verde e da ASA, Aeroportos e Segurança Aérea. Os trabalhos de campo beneficiaram de informações geológicas actualizadas diariamente por parte do Dr. Alberto Mota Gomes (Escola de Formação de Professores, Praia), e do Prof. A. Serralheiro (FCL).

A missão sismológica do IST está a ser parcialmente financiada pelo Programa ECHO da CEE.

BIBLIOGRAFIA

[1] C. Ollier,1988. *Volcanoes*, Basil Blackwell, UK.

[2] D. Shimozuru e T. Kagiyama,1989 *Some significant features of pre-eruption volcanic earthquakes*, in J. H. Latter (ed), Volcanic Hazards, IAVCEI Proceedings in volcanology 1, Springer-Verlag

[3] T. Dahm, 1992 *Numerical Studies of the dynamics of fluid-filled cracks placed in series: a model for inharmonic peaked tremor spectra*, in P. Gasparini, R. Scarpa e K. Aki (ed.), Volcanic Seismology, IAVCEI Proceedings in Volcanology 3, Springer-Verlag

[4] S A. Fedotov, V.I. Gorelchiv, e N.A. Zharinov, 1992. *Deformation, earthquakes and mechanism of activity of Klyuchevskoy volcano*, in P. Gasparini, R. Scarpa e K. Aki (ed.), Volcanic Seismology, IAVCEI Proceedings in Volcanology 3, Springer-Verlag

[5] K. Kamo e K. Ishirara, 1989 *A preliminary experiment on automated judgement of the stages of eruptive activity using tiltmeter records at Sakurjama, Japan*, in J. H. Latter (ed.), Volcanic Hazards, IAVCEI Proceedings in volcanology 1, Springer-Verlag

[6] J. Mori, C. McKee, B. Talai e I. Itikarai, 1989. *A summary of precursors to volcanic eruptions in Papua New Guinea*, in J. H. Latter (ed), Volcanic Hazards IAVCEI Proceedings in volcanology 1, Springer-Verlag

[7] Orlando Ribeiro, 1960. *A ilha do Fogo e as suas erupções*, Junta de Investigação de Ultramar

[8] Lídia Quental, 1994. *Relatório de amostragem na ilha do Fogo, Cabo Verde*

[9] João Fonseca, 1994 *Relatório intermédio de actividades do projecto "Estudo geofísico do Vulcão do Fogo, Cabo Verde", Agosto 92 - Dezembro 94*

[10] H.M. Iyer, 1992 *Seismological detection and delineation of magma chambers: present status with emphasis on the Western USA*, in P. Gasparini, R. Scarpa e K. Aki (ed.), Volcanic Seismology, IAVCEI Proceedings in Volcanology 3, Springer-Verlag

TEORIA DE PERTURBAÇÕES E RESSONÂNCIA – O PÊNDULO SIMPLES

João Paulo Santos
Departamento de Matemática do IST

Nesta pequena nota mostra-se como é possível tratar perturbativamente o pêndulo simples. Analisa-se a razão do aparecimento de termos seculares (termos que crescem polinomialmente com o tempo) e mostra-se como os evitar

Consideremos a equação do pêndulo

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\sin(x)$$

Para pequenas oscilações podemos tentar tratá-la perturbativamente. Para tal introduzamos a nova variável $y = x/\varepsilon$. Desenvolvendo o seno em série obtemos a equação

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -y + \varepsilon \frac{y^3}{6} + o(\varepsilon) \qquad (1)$$

Se escrevermos y na forma

$$y = y_0 + \varepsilon y_1 + \ldots$$

e introduzirmos na equação (1) obtemos igualando potências de ε

$$\frac{d^2 y_0}{dt^2} = -y_0$$

$$\frac{d^2 y_1}{dt^2} = -y_1 + \frac{y_0^3}{6}$$

Da primeira equação sai imediatamente que $y_0 = A\cos(t)$. Introduzindo na segunda equação obtemos

$$\frac{d^2 y_1}{dt^2} + y_1 = \frac{A}{8}\cos(t) + \frac{A}{24}\cos(3t)$$

cuja solução é

$$y_1 = \frac{A}{16} t\sin(t) - \frac{A}{192}\cos(3t)$$

Assim o método utilizado não é válido pois y_1 diverge. O problema está em que a solução não possui período 1(a) (ver figura 1). Se escrevermos $x(t) = Y(\omega t)$ e introduzirmos na equação 1 obtemos

$$\omega^2 Y'' + Y = -\varepsilon \frac{Y^3}{6}$$

Substituindo agora Y e ω na equação (1) na forma

$$Y = Y_0 + \varepsilon Y_1 + \ldots$$

$$\omega = 1 + \varepsilon\omega_1 + \ldots$$

obtemos o sistema de equações

$$Y_0'' + Y_0 = 0$$

$$Y_1'' + Y_1 = -2\omega_1 Y_0 - \frac{Y_0^3}{6}$$

Obviamente $Y_0 = A\cos(\tau)$ (b) com $\tau = \omega t$ ficando a segunda equação

$$Y_1'' + Y_1 = -\frac{A}{24}\cos(3\tau) + \left(2A\omega_1 + \frac{A}{8}\right)\cos(\tau)$$

Escolhendo

$$\omega_1 = -\frac{1}{16}$$

elimina-se o termo ressonante $\cos(\tau)$ após o que a equação para Y_1 fica

$$Y_1'' + Y_1 = -\frac{1}{24}\cos(3\tau)$$

e obtemos para y

$$x = A\cos(\omega t) - \varepsilon\frac{1}{192}\cos(3\omega t)$$

com

$$\omega = 1 - \frac{1}{16}$$

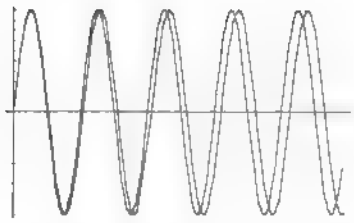


Fig 1 Uma pequena diferença na frequencia origina um erro significativo para t grande

BIBLIOGRAFIA

- LICHTENBERG, A. J & LIEBERMAN M. A. REGULAR AND CHAOTIC DYNAMICS SPR NGER – VERLAG
- BENDER, C. M & ORSZAG, S. A ADVANCED MATHEMATICAL METHODS FOR SCIENTISTS AND ENGINEERS MC GRAW – HILL
- NAYFEH, A. H INTRODUCTION TO PERTURBATION TECHNIQUES JOHN WILEY & SONS

A UTILIZAÇÃO DE POLÍMEROS EM FOTÓNICA

Luis Miguel Lapão
Grupo de lasers e plasmas
Centro de Electrodinâmica

1. AS POTENCIALIDADES DOS POLÍMEROS

Com a diminuição das dimensões dos componentes tecnológicos cresce o interesse por componentes que possam ser feitos à escala molecular

A óptica não linear é uma nova fronteira da ciência e da tecnologia que se tem desenvolvido imenso com o surgimento das tecnologias da fotónica. A fotónica, que utiliza os fotões para processamento de imagens e de informação, tem sido identificada como a tecnologia do século XXI, para a qual os processos ópticos não lineares proporcionam as funções chave para a conversão de frequência e para o *optical switching*.

A fotónica vai substituir complementarmente a electrónica. Como são já exemplo disso o trabalho desenvolvido em redes de telefones, em discos e conecções de computadores e em fibras ópticas.

A este novo conceito correspondem vantagens a diversos níveis. Aumenta enormemente a capacidade tecnológica dos materiais em termos de *velocidade de propagação* e de *processamento da informação*, mais, como são fotões que se deslocam tem-se portanto a velocidade da luz — velocidade máxima de interacção —, e em termos de *densidade óptica* de armazenamento de informação. Associados a estas surpreendentes potencialidades coexistem a baixa dissipação de energia e a baixa interferência *crosstalk*.

É no entanto óbvio que a abordagem do novo conceito requer uma outra forma de pensar e conceber as arquitecturas dos sistemas, e sobretudo o repensar dos materiais para os novos componentes fotónicos.

Materiais moleculares e sistemas poliméricos em particular, tem surgido como uma nova e promissora classe de materiais ópticos não lineares. Principalmente porque oferecem propriedades flexíveis, quer ao nível molecular quer ainda ao nível da estrutura de substância, para a optimização da não linearidade e de outras propriedades requeridas na construção de dispositivos.

Nos últimos anos, foi possível o desenvolvimento de fontes luminosas coerentes de elevada energia, que conduziram ao incremento do estudo sobre as propriedades não li-

neares dos polímeros. Os polímeros são compostos orgânicos, formados por grandes cadeias de monómeros, fáceis de fabricar e que podem ser utilizados, com vantagem, em fotónica.

Estes polímeros devem exibir comportamento funcional relativamente à luz: assistidos por campos ou mesmo por luz.

As grandes vantagens destes materiais para o desenvolvimento e aplicação do novo conceito advém da facilidade em se adaptarem a novos arquitecturas, pois são materiais fáceis de trabalhar, com baixo custo efectivo, permitindo uma produção em massa.

Quando se estimulam este elementos por meio dos elevados campos, fornecidos pelo impulso de um laser, as suas propriedades não lineares atingem valores mensuráveis a diferentes níveis. Estes estudos por interacção laser/polímero pretendem fundamentalmente caracterizar as susceptibilidades não lineares e posteriormente, mas com maior ênfase, propriedades que permitam o desenvolvimento de computadores ópticos.

As grandes cadeias de polímeros *dopados* que se constroem são caracterizaveis por:

- potenciar elevados coeficientes não lineares;
- ter uma grande concentração de moléculas activas,
- permitirem uma rápida resposta a campos aplicados (têm portanto uma pequena massa electrónica).

Pode-se pois construir facilmente filmes finos de multi-camadas, por *spin coating* e por *dipping*.

Tem outra propriedade importante ao serem compatíveis com muitos tipos de substratos: vidro, metais, plásticos e silício, III-IV.

O facto de terem uma constante dieléctrica substancialmente baixa permite-lhes por isso uma resposta electrónica muito rápida, em resumo apresentam as propriedades de *Tailorhabilidade* para a Engenharia molecular. Ocorrendo o processo de fabrico a temperaturas relativamente baixas.

As montagens experimentais consistem essencialmente em osciladores ópticos que vão, em condições de acoplamento, aumentar a estimulação das susceptibilidades não lineares, tornando assim possível a concretização dos efeitos importantes em fotonica.

Esta área é obviamente multidisciplinar. Assim o progresso vai depender da participação activa de físicos, químicos, especialistas em materiais e de engenheiros.

SALINIDADE ATMOSFÉRICA: PRIMEIRAS ETAPAS DE UM PROGRAMA DE BIOMONITORIZAÇÃO

R. Figueira, C. Branquinho, A.M.G. Pacheco, A.J. Sousa, F. Catarino

Original submetido em 3 de Março de 1994

RESUMO

O presente trabalho descreve as primeiras fases do processo de selecção e avaliação de epífitos criptogâmicos para eventual utilização como biomonitores de salinidade atmosférica. Feito o reconhecimento da área de estudo – situada no litoral alentejano – os líquenes *P. perlata*, *R. calicaris* e *Usnea* spp. foram seleccionados para ensaios laboratoriais. Após incubação em água do mar artificial, a localização celular dos potenciais traçadores catiónicos de salinidade (Na^+ e Mg^{2+}) foi determinada por eluição sequencial, sendo discutida a correspondente diferenciação fraccional. A eficiência na tomada de Na^+ e Cl^-, em condições reais de exposição, veio a ser aferida mediante transplantação dos líquenes para um local de forte influência marítima. A capacidade de acumulação elemental das espécies é discutida com base na respectiva morfologia.

ABSTRACT

Being a most serious threat to materials and/or infrastructures, sea-salt input over the land masses has yet to be given the proper weight it represents in the battlefield of air pollution: this requires an accurate, low-cost assessment of saline risk at any site. This article presents the first results of a research program on biomonitoring salt deposition density by means of cryptogamic epiphytes.

INTRODUÇÃO

Os líquenes e briófitos são organismos de uma grande simplicidade – quando comparados com as plantas vasculares – e têm vindo a ser utilizados como monitores de poluição em habitats terrestres (veja-se, por exemplo, [1-10]), uma vez que:

i) não apresentam cutícula ou camadas cerosas, o que propicia/facilita a tomada de água e nutrientes através da respectiva superfície;
ii) não possuem sistemas radiculares bem diferenciados, o que impede a nutrição a partir do substrato, sendo as necessidades metabólicas satisfeitas a partir da atmosfera,
iii) são dotados de forma biológica estável e não-sazonal, de ubiquidade e longevidade consideráveis, e mostram ser capazes de acumular elementos em excesso dos seus requisitos fisiológicos.

Neste trabalho, descrevem-se as primeiras fases do estudo que vem sendo efectuado sobre epífitos criptogâmicos, enquanto candidatos a indicadores de intrusão salina atmosférica e monitores da respectiva densidade de deposição terrestre: aos materiais e métodos utilizados é feita breve referência no número seguinte, passando-se depois à apresentação e discussão do percurso inicial de avaliação das espécies consideradas.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

Foi seleccionada como área de estudo e bioamostragem da deposição salina uma zona do litoral alentejano relativamente plana e aberta aos ventos marítimos dominantes, para ocidente da linha Grândola-Santiago-Sines; a existência de uma estação de monitorização atmosférica em Santo André pesou igualmente na escolha da referida zona. Feito o reconhecimento da área, foi assinalada a presença das seguintes espécies: *Parmelia caperata* (L.) Ach., *P. perlata* (Huds.) Ach., *Ramalina calicaris* (L.) Fr., *R. canariensis* Steiner, *R. farinacea* (L.) Ach., *R. fastigiata* (Pers.) Ach. e *Usnea* spp. (líquenes); *Scleropodium touretii* (Brid.) L. Koch (musgo); *Frullania dilatata* (L.) Dum. (hepática).

O local-controlo – onde foi recolhido o material para transplante e ensaios de laboratório – situou-se na Serra de Grândola, a cerca de 14 Km da linha de costa. *Ramalina* spp. foi colhida em oliveira (*Olea europaea*), e *P. perlata* e *Usnea* spp. em sobreiro (*Quercus suber*).

Transplantação de liquenes

Foi seleccionado como local-piloto para a realização de transplantes o perímetro da estação atmosférica de Monte Velho (Santo André), operada pela Direcção Geral do Ambiente e Recursos Naturais (DRARN-Alentejo) e localizada a cerca de 1100 m da praia. Nos ensaios foram usadas *R. calicans*, *P. perlata* e *Usnea* spp. colhidas no local-controlo, e expostas no local-piloto em suporte de madeira a cerca de 1.5 m do solo com orientação de sudoeste. Foram recolhidas amostras após um, dois e três meses de exposição.

O transplante de *R. calicans* e *Usnea* spp. consistiu nos próprios ramos em que estes organismos se desenvolviam; *P. perlata* foi destacada do forófito e fixada sobre uma placa de cortiça (20x50 cm) com fio de *nylon*. Em todo o trabalho de colheita, transplantação e processamento laboratorial, foram utilizados(as) sacos e luvas de polietileno e pinças metálicas.

Determinação de catiões

Para a determinação dos catiões, as amostras foram colocadas numa atmosfera saturada em humidade durante 24 h, a fim de serem evitados danos de membrana por dessecação. Foi realizada a sequência de eluição proposta por Brown & Wells [11] para quantificação de fracções catiónicas: (1) superficial e intercelular, (2) iões ligados à parede e membrana celulares e (3) intracelular.

Réplicas de 15-20 mg de peso seco (p.s.) foram agitadas duas vezes em 10 ml de água bidestilada por 40 e 30 min, respectivamente, obtendo-se a fracção catiónica superficial e intercelular; esta é constituída pelos catiões que se encontram depositados à superfície e nos espaços intercelulares do líquene. Em seguida, foram agitadas duas vezes em 10 ml de $NiCl_2$ (20 mM) durante 40 e 30 min, de modo a eluir por permuta iónica os catiões ligados à parede e membrana celulares. Determinou-se o p.s. das réplicas, as quais foram depois agitadas em 10 ml de HNO_3 (1 M) durante 2 h para obter a fracção intracelular e, com esta, os iões presentes no interior da célula.

Os elementos foram doseados por espectrofotometria de absorção atómica (emissão de chama) num aparelho Varian Techtron; os resultados totais para o sódio resultaram da soma das três fracções e vão expressos em $\mu mol\ g^{-1}$ p.s..

Determinação de cloreto

As amostras dos transplantes foram inicialmente colocadas em estufa a 80 °C por 24 h; depois, réplicas de ca. 40 mg p.s. foram agitadas em 10 ml de água bidestilada durante 2 h. [Cl^-] foi determinado por titulação mercurimétrica [12], utilizando um titulador automático Metrohm 665 Dosimat; os resultados vão expressos em $\mu mol\ g^{-1}$ p.s..

Incubação salina

Os líquenes colhidos no local-controlo foram colocados em câmara húmida saturada 24 h antes da incubação. Amostras de 100 mg foram agitadas durante 2 h em *erlenmeyers* com 1000 ml de diferentes soluções preparadas a partir de uma mistura comercial de sais (Sigma™), e utilizadas em teores equivalentes a 25, 50, 75, 100 e 200% do de uma água do mar típica. Em seguida, o excesso de solução presente na superfície das amostras foi retirado mediante agitação em água bidestilada durante 30 min; réplicas de 15-20 mg p.s. foram então processadas para determinação das fracções catió-

nicas ligadas à parede celular e intracelulares, segundo o método acima descrito.

Análise estatística

A existência de valores numericamente anomalos foi pesquisada, com rejeição sistemática dos *outliers* de 1.º e 2.º ordem [13]. Foram também consideradas biologicamente espúrias as réplicas com um valor de [K^+] no interior da célula inferior em 50% ao de controlo, por se considerar que, nessas condições, a planta teria sofrido grandes alterações fisiológicas [14]

RESULTADOS E DISCUSSAO

Reconhecimento de especies

A possibilidade de utilizar epifitos criptogâmicos em biomonitorização depende da sua existência no local a estudar ou da facilidade em efectuar o respectivo transplante; as espécies devem ser também de fácil colheita, por forma a dispor-se de quantidades suficientes para analise. Com o intuito de seleccionar possiveis biomonitores, foi feito o reconhecimento prévio da área em estudo, tendo sido identificados alguns macroliquenes e briófitos epifíticos (quadro I), depois avaliados de acordo com os seguintes parâmetros:

A – Presença da especie na faixa litoral;
B – Ubiquidade, *i. e.*, distribuição generalizada na área de estudo,
C – Adaptabilidade ao transplante:
D – Facilidade de colheita e processamento laboratorial,
E – Capacidade de tomada de catiões (Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+});
F – Capacidade de acumulação de aniões (Cl^-)

O Quadro I mostra que os briofitos *S. touretii* e *F. dilatata* têm distribuição pouco generalizada na área de estudo, facto que pode ser atribuído à baixa pluviosidade na região, com um numero de dias biologicamente secos por vezes superior a 100 dias/ano [15]; os individuos de *F. dilatata* têm, por outro lado, talos muito pequenos e aderentes ao substrato, o que dificulta a recolha e limpeza do material: assim, ambas as especies foram abandonadas no presente estudo. A não utilização de *P. caperata* foi decidida por a especie revelar uma fraca capacidade de tomada de catiões, e ser dificil de limpar.

Quadro I – Avaliação das espécies como biomonitores segundo os parâmetros A a F descritos no texto. (-) ausência; (+) pouco, (++) razoável; (+++) muito.

Espécies	Parâmetros						Total
	A	B	C	D	E	F	
P. caperata	-	+++	++	+	+	++	9
P perlata	++	+++	++	++	+	++	12
Ramalina spp.*	+++	+++	+++	+++	++	++	16
Usnea spp.	-	+++	+++	+++	+++	++	14
S. touretii	-	+	+	+	++	++	7
F. dilatata	-	+	+	+	++	++	7

Foi considerado apenas o genero

As espécies *Ramalina* spp., *Usnea* spp. e *P. perlata* foram seleccionadas para os ensaios laboratoriais e de campo subsequentes, por terem reunido o conjunto de caracteristicas que melhor se adapta à realização de trans-

plantes. *R. calicaris* foi, no genero *Ramalina*, a espécie escolhida por ser abundante na área de estudo e de fácil identificação taxonómica.

Simulação salina

A selecção de um biomonitor deve basear-se, entre outros parâmetros, na capacidade de tomada de um poluente e na resposta diferencial a gradientes de intensidade e tempo de exposição ao mesmo [5]. Os elementos químicos podem ter três localizaçoes diferentes nos líquenes [11]. A diferenciação por fracçoes – logo, a localizaçao celular – é hoje bem conhecida para alguns elementos: o potássio, sob forma solúvel, está quase todo no interior da célula e o cálcio restringe-se praticamente à parede celular, encontrando-se o magnesio distribuído por ambos os locais [16]. [K^+] pode, assim, ser um indicador de danos na membrana celular [14]. A determinação de cada uma das fracções permite, em parte, compreender os mecanismos de sobrevivência dos líquenes face à toxicidade de determinados elementos [17].

Com o objectivo de avaliar os efeitos da salinidade, os líquenes *P. perlata*, *R. calicaris* e *Usnea* spp. foram incubados em diferentes concentrações de água do mar. O tempo de incubação (2 h), determinado em experimento prévio, foi considerado suficiente para se atingir o equilíbrio entre a concentração dos elementos em solução e em ligação à parede celular (valores não apresentados). A Fig. 1 mostra as fracções extracelulares (elementos ligados ionicamente à parede e membrana celulares) e intracelulares de sódio e magnesio, para cada uma das espécies: pode observar-se que os valores extracelulares de ambos os elementos são substancialmente superiores aos intracelulares. A tomada extracelular parece revelar uma cinética de saturação para qualquer das especies, mostrando *Usnea* spp. maior capacidade de permuta para ambos os iões do que *R. calicaris* e *P. perlata*, com teores de saturação de 100, 75 e 50% em água do mar, respectivamente, acima da saturação, *Usnea* spp. e *P. perlata* apresentam uma ligeira diminuição na tomada extracelular de sódio.

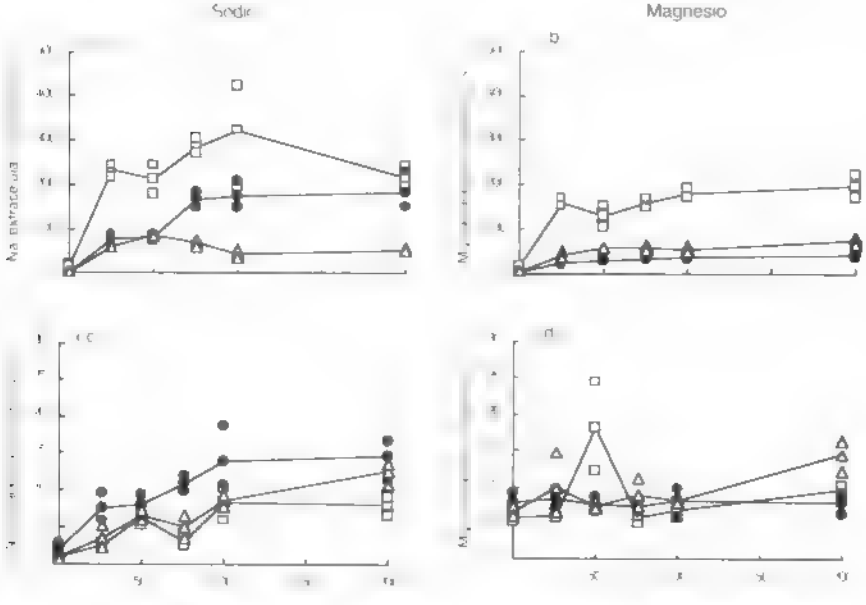


Fig. 1 Teores de sódio e magnesio nos líquenes *Usnea* spp (□), *R. calicans* (●) e *P. perlata* (Δ), após incubaçao em água do mar; representa-se a media, o máximo e o mínimo de três réplicas

A parede celular dos líquenes possui numerosos lugares de troca iónica com carga negativa, aos quais os catiões ficam eficientemente ligados [17]. Contudo, essa eficiência depende da carga e do raio do catião [18]: Brown & Wells [11] indicam mesmo $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^{+}$, com algumas variações pontuais. A diminuição anteriormente observada nos valores extracelulares de Na^{+} em *Usnea* spp. e *P. perlata* poderá, assim, ficar a dever-se à competição entre este e outros iões presentes em solução, e com maior afinidade para os lugares de permuta. Os níveis constantes de K^{+} determinados no interior da célula (valores não apresentados) permitem concluir da não ocorrência de danos importantes na membrana celular, o que, a acontecer, levaria à redistribuição de elementos pelas fracções celulares e, consequentemente, à perda de significado da eluição sequencial [11].

Transplantação de liquenes

Após a avaliação laboratorial da tomada de traçadores de sal pelas espécies *P. perlata*, *R. calicans* e *Usnea* spp., tornou-se necessário aferir o potencial das mesmas em condições reais de exposição: o local escolhido foi, como ficou dito, a estação da DRARN-Alentejo em Monte Velho (Santo André), de modo a possibilitar futura comparação entre os valores da densidade de deposição salina estimada a partir de biomonitores e por meio de captadores atmosféricos clássicos. A amostragem sistemática de líquenes nessa área foi condicionada, no entanto, quer por limitação do forófito, quer pela quantidade disponível dos próprios epífitos; a utilização de transplantes constitui, nestes casos, uma alternativa válida, tendo sido já aplicada por alguns autores na determinação de metais pesados e aniões [19-21].

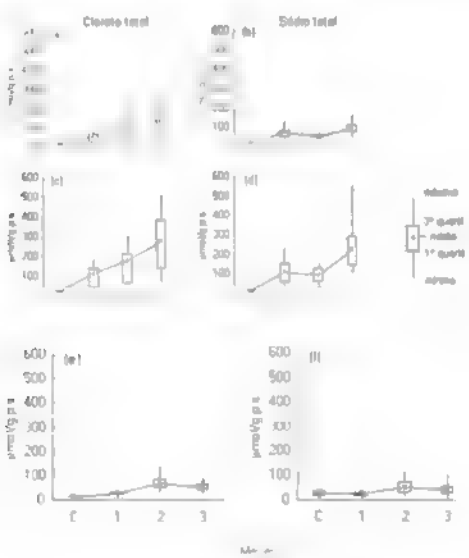


Fig. 2 Níveis totais de Cl e Na^{+} em transplantes de *Usnea* spp (a,b), *R. calicans* (c,d) e *P. perlata* (e,f), representam-se as médias e *box-plots* das amostras (transplantes: n=30, controlo n=6)

Os teores totais em Cl e Na^{+} de transplantes colocados em Monte Velho e recolhidos ao fim de um, dois e três meses de exposição – durante Junho, Julho e Agosto de 1993 – constam da Fig. 2, e são comparáveis aos obtidos por vários autores em vegetação natural [22-24]. *R. calicaris* e *Usnea* spp revelam boa eficiência na tomada de iões, acumulando diferencialmente ao longo do tempo; *P. perlata* apresenta menor eficiência de acumulação pois, ao contrário das primeiras, remete para valores de Cl^{-} e Na^{+} que se mantêm sensivelmente constantes entre o segundo e o terceiro mês de exposição. Este facto poderá dever-se à diferente morfologia evidenciada pelas espé-

cies Takala *et al* [24] observaram igualmente valores distintos na acumulação de Cl por *Pseudoevernia furfuraceae* e *Hypogymnia physodes*, e referem as diferenças morfológicas entre espécies ao comentarem os respectivos resultados A menor eficiência de *P. perlata* poderá ainda decorrer do tipo de transplante efectuado, uma vez que esta espécie, dada a estrutura foliar do talo, foi fixada sobre uma placa de cortiça e, como tal, exposta unidireccionalmente; pelo contrário, *R. calicaris* e *Usnea* spp., que têm estrutura fruticulosa, ficaram suspensas dos ramos originais em exposição omnidireccional, o que pode ter favorecido a captação salina.

Face ao conjunto de resultados obtidos, tanto em laboratório como no campo, parece ser inferior a aptidão de *P. perlata* para a tomada e acumulação de elementos traçadores de sal marinho, pelo que esta espécie foi eliminada do plano de trabalhos em curso, o qual prossegue com *R. calicaris* e *Usnea* spp..

CONCLUSÕES

Os parâmetros que pesaram na eliminação inicial de *F. dilatata*, *P. caperata* e *S. touretii* do leque de potenciais biomonitores de salinidade troposférica foram, sobretudo, a ubiquidade e a adaptabilidade ao transplante. A simulação da deposição salina – realizada por incubação em água do mar sintética – revelou que a principal forma de tomada de Na^+ e Mg^{2+} pelas espécies *P perlata*, *R. calicaris* e *Usnea* spp ocorre ao nível da parede celular, à qual os elementos se ligam por um processo de troca iónica. *Usnea* spp. mostrou ser, entre todos os organismos ensaiados, aquele que possui maior capacidade de permuta para ambos os iões; contudo, mesmo nesta espécie, é possível a existência de competição iónica pelos lugares de ligação à parede celular. Os transplantes de campo evidenciaram uma apreciável eficiência na acumulação de Cl e Na^+, a qual parece ser, no entanto, bastante condicionada pela morfologia do líquene. Assim, o inferior desempenho de *P perlata*, tanto nos ensaios laboratoriais como de campo, leva a que o programa de biomonitorização prossiga apenas com *R. calicaris* e *Usnea* spp.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi executado no, âmbito do projecto PBIC/C/CEN/1098/92 subsidiado pela JNICT, a presente versão é baseada numa comunicação à 4ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, e é publicada ao abrigo da permissão genérica outorgada pela respectiva Comissão Organizadora. Agradece-se à DGA as facilidades de exposição concedidas na estação ambiental de Monte Velho (Santo André), bem como a autorização para utilizar valores de deposição seca e húmida. Os autores agradecem a prestimosa colaboração da Dra. M. Augusta Campos (DRARN-Alentejo) e do Dr Dennis Brown (Univ Bristol, U K.) em vários aspectos relacionados com este estudo; um dos autores (C. B.) agradece à JNICT a respectiva bolsa de doutoramento, a qual tem viabilizado a sua participação neste trabalho.

REFERÊNCIAS

[1] RUHLING A. & TYLER G 1971 Regional differences in the deposition of heavy metals over Scandinavia *J appl Ecology* **8**, 497-507

[2] PILEGAARD K 1979 Heavy metals in bulk precipitation and transplanted *Hypogymnia physodes* and *Dicranoweisia cirrata* in the vicinity of a Danish steelworks *Water Air and Soil Pollution* **11**, 77-91

[3] FOLKESON, L 1979 Interspecies calibration of heavy-metal concentrations in nine mosses and lichens – Applicability to deposition measurements. *Water Air and Soil Pollution* **11**, 253-260

[4] NIEBOER, E. & RICHARDSON, D. H. S. 1981 Lichens as monitors of atmospheric deposition, in *Atmospheric Pollutants in Natural Waters*, Ed S. J. Eisenreich, Ann Arbor Science, Ann Arbor MI, 339-388

[5] MARTIN, M. H. & COUGHTREY, P. J. 1982. *Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution*. Applied Science Publishers, London

[6] LAWREY, J. D & HALE, M. E. Jr. 1988 Lichen evidence for changes in atmospheric pollution in Shenandoah National Park, Virginia. *Bryologist* **91**, 21-23.

[7] PUCKETT, K. J. 1988. Bryophytes and lichens as monitors of metal deposition. *Bibl. Lichenol* **30** 231-267

[8] ROPE, S K. & PEARSON, L. C. 1990 Lichens as air pollution biomonitors in a semiarid environment in Idaho *Bryologist* **93** 50-61

[9] SLOOF, J E & WOLTERBEEK, H. Th. 1991. Patterns in trace elements in lichens. *Water, Air, and Soil Pollution* **57-58**, 785-795

[10] KANSANEN, P. H & VENETVAARA, J. 1991 Comparison of biological collectors of airborne heavy metals near ferrochrome and steel works *Water, Air, and Soil Pollution* **60** 337-359

[11] BROWN, D. H & WELLS, J. M. 1988 Sequential elution technique for determining the celular location of cations, in *Methods in Bryology – Proceedings of the Bryological Methods Workshop, Mainz*, Ed J. M Glime, Hattori Botanical Laboratory, Nichinan, 227-233

[12] SCHALES, O. & SCHALES, S. S. 1941. A simple and accurate method for the determination of chloride in biological fluids *J biol Chem* **140** 879-884

[13] VELLEMAN, P & HOAGLIN, D. 1981 *ABC of EDA*. Duxburry Press, Boston

[14] BROWN, D. H. & BROWN, R. M 1990. Factors influencing dessication-induced membrane damage in *Peltigera horizontalis*. *Bibl Lichenol* **38** 37-45

[15] SERGIO, C., SIM-SIM, M & SANTOS-SILVA, C. 1990 Briofitos epifiticos como indicadores dos dominios bioclimaticos em Portugal Tratamento estatistico de áreas seleccionadas *Anales Jardin Botanico de Madrid* **46**, 457-467

[16] BROWN, D. H. & BATES, J. W. 1990 Bryophytes and nutrient cycling *Bot. J. Linn Soc* **104**, 129-147

[17] BROWN, D. H. & BUCK, G W. 1985. The celular location of metals in two bryophytes and a lichen, Cryptogamie, *Bryol Lichénol* **6**, 279-286

[18] PUCKETT, K J., NIEBOER, E., GORZYNSKI, M J. & RICHARDSON, D H. S 1973. The uptake of metal ions by lichens, a modified ion-exchange process *New Phytol* **72**, 329-342

[19] KAUPPI, M 1976 Fruticose lichen transplant technique for air pollution experiments *Flora BD* **165** 407-414

[20] BOONPRAGOB, K., NASH III, T. H. & FOX, C. A. 1989. Seasonal deposition patterns of acidic ions and ammonium to the lichen *Ramalina menziesii* Tayl. in southern California *Environmental and Experimental Botany* **29**, 187-197

[21] DERUELLE, S. 1992 Accumulation du plomb par les lichens. *Bulletin de la Société Botanique de France* **139** 99-109

[22] BROWN, D. H & DI MEO, J. A. 1972 Influence of local maritime conditions on the distribution of two epiphytic lichens *Lichenologist* **5**, 305-310

[23] LARSON, D. W., MATTHES-SEARS, U & NASH III, T. H. 1986. The ecology of *Ramalina menziesii*. II. Variation in water relations and tensile strength across an inland gradient. *Can. J. Bot* **64**, 6-10

[24] TAKALA, K., OLKKONEN, H., JÄÄSKELAINEN, J & SELKAINAHO, K. 1990 Total chlorine content of epiphytic and terricolous lichens and birch bark in Finland *Ann Bot Fennici* **27**, 131-137

AUTORES

R. Figueira é Estudante de Mestrado do Departamento de Engenharia de Minas, Instituto Superior Técnico; C. Branquinho é Estudante de Doutoramento do Departamento de Biologia Vegetal, Faculdade de Ciências de Lisboa; A. M G Pacheco é Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Quimica, Instituto Superior Técnico; A. J Sousa é Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas, Instituto Superior Técnico, F. Catarino é Professor Catedrático do Departamento de Biologia Vegetal, Faculdade de Ciências de Lisboa

UMA REVISTA DE ENGENHARIA

A Técnica, Revista de Engenharia, tal como a Associação dos Estudos do Instituto Superior Técnico, onde se integra, acompanha, desde os primeiros tempos, a vida do Instituto.

Das suas páginas constam artigos científicos e técnicos de flagrante actualidade quantas vezes pioneiros, entre nós, de ciência nova e de novas tecnologias.

A revista tem uma periodicidade de quatro números por ano e está estruturada em perfeita adequação à intensa actividade de investigação e desenvolvimento que hoje se processa no campus de Instituto Superior Técnico.

Compreende, assim artigos convidados, comunicações científicas originais e notícias sucintas e rigorosas sobre ciência, tecnologia e desenvolvimento.

Trata-se, pois, de uma revista científica de nível o que não impede a colaboração de estudantes desde que devidamente credenciados por investigadores qualificados e de reconhecido mérito.

Torne-se assinante da Técnica.

Para mais informações contacte-nos pelo telefone 351-1-848 10 18 / 841 73 62 ou fax 351-1-847 40 14 / 849 92 42
ou escreva-nos para: Técnica, Revista de Engenharia, Av. Rovisco Pais n.° 1, P-1098–Lisboa CODEX
Publicidade: DOSSIER – Comunicação e Imagem, Lda., R. Eça de Queirós, 18 - 2.° 1000 Lisboa
Telefs. (01) 355 92 94/5 - 353 73 21 – Fax/Telef. (01) 353 73 12

A PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE ANIDRIDO FTÁLICO A PARTIR DE O-XILENO SOBRE CATALISADORES DE V_2O_5/TiO_2

C.R. Dias, M. Farinha Portela, J. Lemos Pinto

Original submetido em 22 de Setembro de 1994

RESUMO

São analisados aspectos importantes da reacção de oxidação de o-xileno a anidrido ftálico sobre catalisadores V_2O_5/TiO_2, incluindo o mecanismo reaccional e a estrutura de sistemas catalíticos. São ainda descritos os principais processos industriais de produção de anidrido ftálico, com especial destaque para o usado pela GDP – Gás de Portugal S.A. em Cabo Ruivo (Lisboa).

ABSTRACT

Important features of the oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over V_2O_5/TiO_2 catalysts, including the mechanism and the catalyst stucture are analysed. The main industrial processes for phthalic anhydride production are described with particular emphasis on the one used by GDP – Gás Portugal, S.A.

1. INTRODUÇÃO

O anidrido ftálico é um importante intermediário da Indústria Química apresentando largas aplicações. Actualmente cerca de 60% da produção mundial é utilizada na obtenção de ftalatos, que são usados para melhorar as características do PVC[1]. É ainda utilizado na preparação de corantes, resinas, tintas e insecticidas [2,3].

O rápido desenvolvimento da indústria de produção de polímeros, verificado nas últimas décadas, provocou um forte aumento da procura de anidrido ftálico e consequentemente da sua produção. Industrialmente, o anidrido ftálico é essencialmente obtido por oxidação de o-xileno sobre catalisadores de pentóxido de vanádio suportado em dióxido de titânio [1-3]. Presentemente, em Portugal, a produção industrial de anidrido ftálico é assegurada pela GDP – Gás Portugal, S.A..

2. A OXIDAÇÃO DE O-XILENO A ANIDRIDO FTÁLICO

2.1. A Reacção Química

A oxidação de o-xileno a anidrido ftálico é uma reacção complexa que inclui a quebra de 6 ligações envolvendo hidrogénio e a incorporação de 3 átomos de oxigénio na molécula de hidrocarboneto reagente (Fig. 1). Além de anidrido ftálico, é referida na literatura a formação de o-tolualdeído, ftalido, dióxido de carbono [1-4] e ainda vestígios de álcool o-metilbenzílico [2], ácido o-toluico [2,4], anidrido dimetilmaleico [5,6], ácido benzóico [5,7,8], anidrido maleico [6] e monóxido de carbono [9]. No entanto, a nível industrial, são obtidos como produtos secundários mais importantes : dióxido e monóxido de carbono, anidridos maleico e citracónico e ácido benzóico.

O complexo mecanismo reaccional de oxidação de o-xileno a anidrido ftálico foi estudado por diversos autores [4,5,10-14], apresentando-se na Fig.2 um esquema reaccional genérico. Apesar dos numerosos trabalhos publicados continua a existir grande controvérsia relativamente à definição das fases da reacção e compostos intermediários envolvidos. Assim, alguns investigadores propõem que o anidrido ftálico se forma através de uma série de reacções consecutivas, envolvendo o-tolualdeído e ftalido como intermediários [4,5,14], enquanto que para outros autores [10-13] a sua formação pode igualmente ter lugar directamente, num único passo, a partir de o-xileno.

Para a reacção de oxidação de o-xileno é hoje, de um modo geral, aceite que a fase inicial corresponde à adsorção de o-xileno sobre a superfície catalítica, com abstracção de um dos hidrogénios de um grupo metilo ligado

ao anel aromático [1,2] No entanto, nenhum dos mecanismos publicados consegue explicar totalmente a reacção. Nomeadamente, para baixas conversões, é frequentemente referida a formação, sobre o catalisador, de compostos orgânicos pesados, de caracter polimérico, cujas características e processos de formação são ainda desconhecidos [4,9,15]

2.2. Sistemas Catalíticos

Os primeiros catalisadores usados para a produção de anídrido ftálico a partir da reacção de oxidação de o-xileno baseavam-se em óxido de vanadio puro, os quais eram eficientes apenas para elevados tempos de contacto de materia-prima [2]. Nos ultimos anos têm vindo a adquirir maior importância catalisadores suportados em material inerte, que lhes confere maior estabilidade mecânica e térmica, aumentando o seu tempo de vida São referidos na literatura diversos suportes dos quais os mais utilizados sao a sílica, dióxido de titânio e alumina, podendo a sua estrutura influenciar fortemente o comportamento catalítico [16-18] Actualmente, os catalisadores mais utilizados são constituidos por V_2O_5 suportado em dióxido de titânio. Este pode existir em três variedades estruturais diferentes, sendo a anatase, fase estável a baixas temperaturas (T< 973K) [19-22], aquela que proporciona maiores conversoes e selectividades em anidrido ftalico [23-25]. A explicação para o comportamento deste suporte não está perfeitamente estabelecida. Véjux e Courtine [26] explicam o papel benéfico do suporte pelo acordo geometrico entre planos (010) e (001) da anatase com plano (010) do V_2O_5 ,o que favoreceria a orientação dos grupos V=O, tornando-os mais eficientes na adsorção e posterior reacção das moléculas reagentes. Esta explicação não é, no entanto, unanimemente aceite tendo outros autores associado o papel importante da anatase a uma maior dispersão da vanádia sobre a superfície do suporte [27] e ao efeito estabilizador deste no estado de oxidação das especies de vanadio formadas [28]

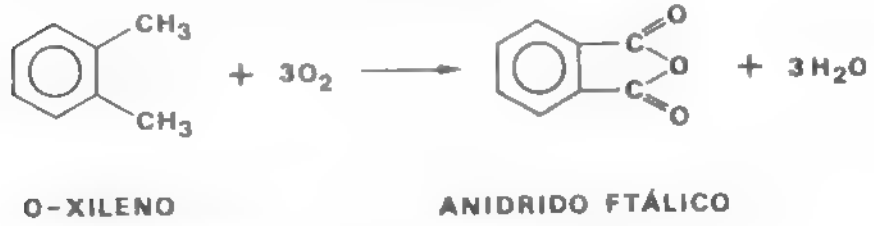


Fig 1 Reacção de oxidação de o-xileno a anidrido ftálico

As especies de vanadio em catalisadores suportados foram caracterizadas recorrendo a diversas técnicas [29-31]. No entanto, apesar dos numerosos estudos efectuados nao existe ainda um conhecimento total da sua estrutura, a qual parece ser bastante influenciada pelo teor em elemento activo e grau de hidratação da superfície. Assim, para teores inferiores a uma monocamada de vanadia superficial verifica-se a existência de espécies isoladas de vanádio, as quais podem apresentar estrutura tetraédrica ou octaedrica [32-35]. Para teores mais elevados formar-se-iam sucessivamente estruturas bidimensionais e estruturas aciculares de propriedades semelhantes ao dioxido de vanadio cristalino [36,37]. De facto, a utilização de espectroscopia de raios X [38, 39] mostrou que, para teores elevados em V_2O_5 , não há formaçao de camadas sucessivas daquele composto sobre a superfície do suporte Bond e colaboradores [36] propõem que a formação de V_2O_5 cristalino se desenvolveria sob a forma de "torres" ou estruturas aciculares perpendiculares ao plano constituido pela monocamada inicial.

Os catalisadores industriais sao preparados depositando uma fina camada do sistema V_2O_5/TiO_2-anatase num material inerte e não poroso (anéis ou

esferas), o que está directamente ligado ao facto de a reacção ser extremamente exotérmica, absorvendo o suporte parte do calor desenvolvido [2]. A utilização de catalisadores V_2O_5/TiO_2 implica, por vezes, a alimentação de pequenas quantidades de óxidos de enxofre juntamente com as matérias-primas permitindo a obtenção de melhores rendimentos em anidrido ftálico e menor desactivação [2]. A presença de SO_3 poderá favorecer a reoxidação do catalisador de acordo com a reacção $SO_3 + V_2O_4 \rightarrow V_2O_5 + SO_2$. O teor em enxofre a adicionar depende de vários factores nomeadamente do tipo de reactor, das condições experimentais e da matéria-prima a utilizar, variando o teor ideal numa gama bastante larga.

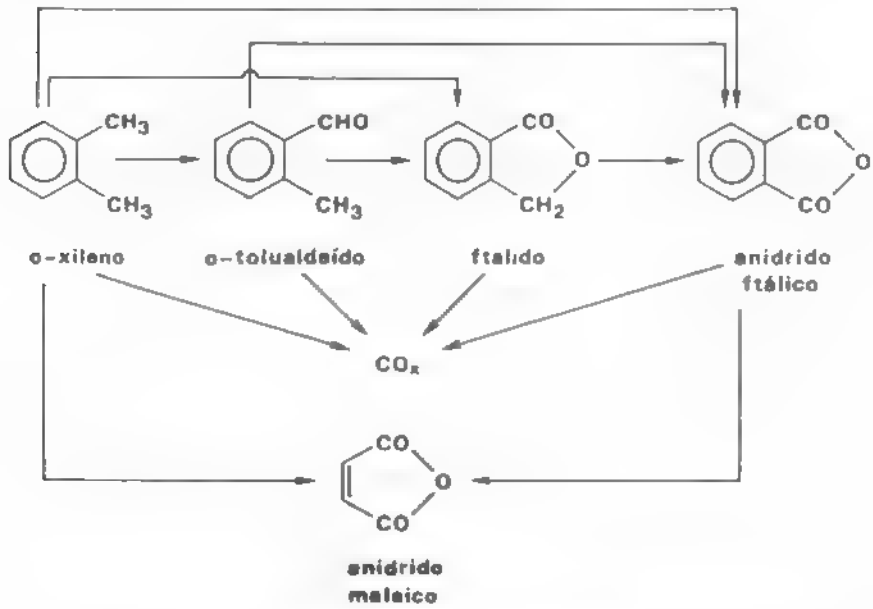


Fig. 2 Esquema reaccional para a reacção de oxidação de o-xileno a anidrido ftálico

3. PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE ANIDRIDO FTÁLICO

3.1. Processo de Produção

A produção industrial de anidrido ftálico iniciou-se em 1872, tendo por base a oxidação, em fase líquida, de naftaleno com ácido nítrico ou ácido sulfúrico na presença de sulfato de mercúrio [3,40]. Este método foi sendo progressivamente melhorado, passando-se a utilizar, a partir de 1917, a oxidação de naftaleno em fase gasosa sobre catalisadores de óxido de vanádio [40].

O desenvolvimento da indústria petroquímica proporcionou a obtenção de o-xileno em larga escala, a partir da refinação do petróleo, mostrando-se aquele composto uma matéria-prima alternativa mais conveniente para a produção de anidrido ftálico. Actualmente cerca de 80% da produção mundial daquele composto é obtida a partir da oxidação de o-xileno em fase gasosa [1]. De facto, a utilização de o-xileno apresenta diversas vantagens relativamente à utilização de naftaleno, nomeadamente [1-3,40].

- a quantidade de ar necessária para o processo é menor
- a reacção é menos exotérmica
- a molecula de o-xileno contém o número exacto de átomos de carbono necessários não se verificando desperdício de matéria-prima como com o naftaleno
- pode ser obtido com um grau elevado de pureza a partir da refinação do petróleo
- como o o-xileno se apresenta,à temperatura ambiente, no estado líquido é mais fácil de armazenar e transportar.

3.2. Produção de Anidrido Ftálico em Portugal

A produção industrial de anidrido ftálico em Portugal teve início em 1984, quando a GDP pôs em serviço a sua unidade fabril localizada em Cabo Ruivo. Esta instalação, licenciada pela empresa alemã Wacher-Chemie, utiliza o-xileno como matéria-prima e tem uma capacidade produtiva anual superior a 17500 ton/ano

O projecto respectivo, que data do início da década de 80, coincidiu com uma importante evolução nos catalisadores à base de titânio-vanádio, que passaram a permitir trabalhar com concentrações de o-xileno substancialmente superiores, o que proporcionou grandes melhorias na rentabilidade e concepção das instalaçoes. Tal facto foi devidamente tido em consideração, pelo que a fábrica portuguesa foi uma das primeiras unidades a usar sistematicamente a relação o-xileno-ar de 60 g/m^3 PTN em vez dos tradicionais 44 g/m^3 PTN A operação nestas condições, se bem que tenha fortes condicionalismos de segurança – uma vez que se envereda decididamente pela zona de explosividade da mistura – apresenta grandes vantagens económicas (maior racionalização energética, equipamento mais compacto), a ponto de vir a constituir um factor decisivo na sobrevivência das unidades com possibilidades técnicas de a adoptar.

O método de produção de anidrido ftálico utilizado na GDP recorre à oxidação parcial do o-xileno com o ar atmosférico a cerca de 380°C e na presença de um catalisador muito específico, e que garante uma conversão muito próxima dos 78.8%. Esta oxidação, que é realizada num reactor multitubular (7626 tubos), liberta uma grande quantidade de energia, que é retirada do sistema através da produção de vapor de água. Uma vez que as quantidades em jogo são muito elevadas, a optimização da recuperação e posterior utilização desta energia é capital para a economicidade de todo o processo produtivo. No caso específico da GDP, a produção de vapor é tal que a sua cedência às unidades anexas equilibra praticamente a aquisição das restantes utilidades consumidas (energia eléctrica, fueloil, águas).

Após a oxidação de o-xileno, que é conseguida com uma única passagem através do leito catalítico, a mistura gasosa efluente do reactor atravessa uma série de arrefecedores onde o anidrido ftálico é separado da multiplicidade de compostos orgânicos co-gerados na reacção. Destes, o principal é o anidrido maleico, cuja quantidade produzida (5% do anidrido ftálico) pode, em circunstâncias propícias de mercado, justificar a sua recuperação industrial. Tal não sucede na GDP, onde a totalidade dos sub-produtos orgânicos e o CO são destruídos num incinerador catalítico.

O anidrido ftálico separado em consequência dos processos anteriores é posteriormente purificado por dupla destilação, de modo a enquadrar-se nas especificações comerciais correntes que estipulam, entre outras propriedades, uma pureza superior a 99 85 %.

Ao longo dos 10 anos de funcionamento da instalação verificaram-se algumas evoluções notáveis nos catalisadores, e de que a GDP tirou o devido proveito: desde 1989 que é possível trabalhar com uma concentração de o-xileno de 70 g/m^3 PTN (o que para além de melhorar a rentabilidade do processo, permite aumentar a capacidade produtiva em quase 17%) e, presentemente, está em fase de início de operação um novo tipo que possibilita uma taxa de conversão de o-xileno em anidrido ftálico da ordem dos 80 9%.

4. BIBLIOGRAFIA

1 V. Nikolov, D.Klissurski, A.Anastasov, Catal Rev. – Sci Eng., 33, 319 (1991).

2 M S. Wainwright, N R Foster, Catal Rev. – Sci. Eng., 19(2) 211 (1979)

3 F.K. Towae in "Ulmmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" Vol. A20, p.181 5th Ed (Ed B Elvers S Hawkins and G Schulz) VCH Publishers (1992)

4 G.C Bond, P. König, J. Catal., 77, 309 (1982)
5 D. Vanhove, M Blanchard, Bull Soc. Ch.Fr., 3291 (1971).
6 D. Vanhove, M. Blanchard, Bull. Soc. Ch Fr , 4134 (1971)
7 I.E. Wachs, R.Y. Saleh, S.S Chan, C C. Chersch, Appl. Catal.., 15 339 (1985)
8 F. Cavani, G. Centi, E. Foresti, F. Trifirò, G. Busca, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 84(1), 237 (1988)
9 M S Wainwright, T.W. Hoffman, Can. J. Chem. Eng., 55, 552 (1977).
10 J. Herten, G.F. Froment, Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., 7(4), 516 (1968)
11 K Chandrasekharan, P.H Calderbank, Chem. Eng. Sci. 34, 1323 (1979)
12 A A. Yabrov, A.A. Ivanov, React. Kinet. Catal. Lett., 14, 347 (1980).
13 J. Skrzypek, M. Grzesik, M. Galantowicz, J. Solinski, Chem. Eng. Sci., 40, 611 (1985)
14 D. Vanhove, M Blanchard, J. Catal., 36, 6 (1975)
15 R.Y. Saleh, I E. Wachs, Appl Catal., 31, 87 (1987).
16 M Gasior, T Machej, J. Catal., 83, 472 (1983).
17 I.E Wachs, Chem. Eng Sci., 45(8), 2561 (1990)
18 M.S. Wainwright, T. W. Hoffman, Can. J. Chem. Eng., 55,557 (1977).
19 S. Matsuda, A. Kato, Appl. Catal., 8, 149 (1983).
20 "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6th Ed. (Ed. R.H. Perry, D. Green, J.O Maloney), Mcgraw-Hill (1984).
21 F Cavani, E Foresti, F. Parmnello, F. Trifirò, Appl. Catal., 38, 311 (1988).
22 G. Hausinger, H. Schmelz, H Knözinger, Appl. Catal., 39 267 (1988)
23 G. Centi, D. Pinelli, F. Trifirò, J. Mol Catal., 59, 221 (1990).
24 M Gasior,I Gasior, B Grzybowska, Appl. Catal., 10(2), 87 (1984).
25 M. Inomata, A. Miyamoto, T. Ui, K Kobayashi, Y. Murakami, Ind. Eng. Chem., Prod Res , Dev , 21, 424 (1982)
26 A Véjux, P Courtine, J. Solid State Chem.,23, 93 (1978)
27 M. Gasior, J. Haber, T. Machej, Appl Catal., 33, 1 (1987).
28 T. Machej, M. Remy, P Ruiz, B Delmon, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86, 723 (1990).
29 M Inomata, K. Mori, A Miyamoto, T. Ui, Y. Murakami, J. Phys. Chem., 87, 754 (1983).
30 J. Haber, B. Kozlowska, R. Kozlowski, J. Catal., 102, 52 (1986).
31 H. Eckert, I. Wachs, J. Phys Chem , 93, 6796 (1989)
32 R Kozlowski, R.F Pettifer, J M Thomas, J. Phys. Chem., 87, 5176 (1983)
33 K. Moro, M. Miura, A. Miyamoto, Y Murakami, J. Phys. Chem., 88, 5232 (1984).
34 G. Bond, J. Zurita, S. Flamerz, P. Gellings, H Bosch, J. van Ommen, B Kip, Appl. Catal., 22, 361 (1980)
35 H. Miyata, K. Fujii, T. Ono, J. Chem Soc., Faraday Trans. I, 84, 3121 (1988)
36 G.C. Bond, S Flamerz, R. Shukri, Faraday Disc. Chem. Soc., 87, 65 (1989)
37 F Roozeboom, M.C. Mittelmeijer Hazeleger, J.A. Moulijn, V.H.J. de Beer, P.J Gellings, J. Phys. Chem., 84, 2783 (1980).
38 R Y.Saleh, I. Wachs, S.S. Chan, C C. Chersich, J. Catal., 98, 102 (1986)
39 G.C. Bond, J.P. Zurita, S Flamerz, Appl. Catal., 27, 353 (1986)
40 P.H. Towle, R.H. Baldwin, D.H. Meyer in "Encyclopedia of Chemical Technology", vol.15, p. 444, 2nd Ed (Ed.H.F. Mark, J. Mcketta Jr., D. F. Othmer) J. Wiley & Sons (1968)

SOBRE OS AUTORES

Cristina R Dias é Engenheira Química e Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa

M. Fernha Portela é Engenheiro Químico e Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Química do Instituo Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa

J. Lemos Pinto é Engenheiro Químico e Director da Divisão de Plastificantes da GDP – Gás de Portugal, S.A.

aeist

Associação dos Estudantes do
Instituto Superior Técnico

Somos especialistas em fotocópias de qualidade!

Fotocópias a cores e a preto.

Encadernações e plastificações.

Impressão rápida e entrega imediata.

Temos os melhores preços do mercado!

Contacte-nos!

Av. Rovisco Pais
1000 Lisboa

Tel.: 848 08 80
Fax: 848 40 14

SOBRE A ESTABILIDADE DE POPULAÇÕES IÓNICAS NÃO GIROTRÓPICAS *

A.L. Brinca **

Original submetido em 4 de Maio de 1995

SUMÁRIO

Populações de partículas exibindo organização em girofase causam acoplamento linear entre os modos próprios ondulatórios da propagação paralela em magnetoplasmas girotópicos. Estas interacções permitem (i) intensificar instabilidades preexistentes, (ii) estimular actividade ondulatória de um tipo (por exemplo, electrostática) a partir de energia livre (anisotropia de temperatura) de natureza distinta (electromagnética) e (iii) excitar actividade ondulatória em meios (previamente) estáveis. Sendo frequente a observação de distribuições de partículas não girotrópicas no geoplasma, estes efeitos tornam-se relevantes na interpretação das sondagens de campos de ondas efectuadas por missões espaciais.

ABSTRACT

Particle populations exhibiting organization in gyrophase bring about linear wave coupling among the eigenmodes of parallel propagation in gyrotropic magnetoplasmas. These interactions can (i) enhance preexisting instabilities, (ii) drive wave activity of a given type (e.g. electrostatic) with free-energy sources of another type (e.g. electromagnetic), and (iii) stimulate wave activity in (otherwise) stable media. These effects are relevant in the interpretation of space field observations because nongyrotropic particle distributions are frequently encountered in the geoplasma.

INTRODUÇÃO

Populações de partículas não girotrópicas são frequentemente encontradas em plasmas espaciais. As suas distribuições de velocidade dependem, no plano perpendicular à indução magnética ambiente $\mathbf{B}_0 = B_0\mathbf{x}$, da girofase $\phi = \tan^{-1}(v_y/v_x)$. Electrões e iões com girofases não aleatórias foram detectados a montante e a jusante do choque em arco terrestre (por exemplo, Thomsen et al. [1985], Anderson et al. [1985], Sckopke et al. [1990]), e Cairns [1990] observou iões de vapor de água não girotrópicos na vizinhança do "Vai-vem" espacial.

Nesta comunicação vamos analisar a estabilidade da propagação paralela ($\mathbf{k} = k\mathbf{x}$) em magnetoplasmas com uma população iónica não girotrópica, centrando o estudo nas frequências abaixo da frequência híbrida inferior. As equações de onda e de dispersão mostram que a introdução da não girotropia pode causar acoplamento entre os três modos próprios de propagação paralela em meio girotrópico (ondas electrostática longitudinal, electromagnética com polarização circular direita e electromagnética ionociclotrónica com polarização circular esquerda). Tipos diferentes de não girotropia originam classes distintas de acoplamento; em particular, existem organizações de girofase que não causam interacção entre os modos próprios girotrópicos, ou provocam, apenas, o acoplamento entre os dois modos electromagnéticos com polarização circular. Ilustraremos vários efeitos da não girotropia recorrendo a distribuições simples, mas extremas, de girofase (valores iniciais idênticos ou diferindo de π). Encontraremos a intensificação de instabilidades preexistentes, a estimulação de ondas de um tipo a partir da energia livre associada (girotropicamente) a modos de outro tipo, e a desestabilização de meios (previamente) passivos. Em todos os casos, a fenomenologia linear ocorrida pode ser encarada como resultado do acoplamento entre os modos girotrópicos, mediado pelas populações não girotrópicas.

DISPERSÃO E ACOPLAMENTO

O magnetoplasma considerado, no seu estado não perturbado, é homogéneo, neutro, e contém uma população de electrões (identificada com o índice *e*) e uma população de protões que poderá ser girotrópica (índice *p*),

* Comunicação apresentada à Classe de Ciências da Academia de Ciências de Lisboa em 21 Maio e publicada em Memórias da Academia de Ciências, Tomo XXXII, ano de 1992/93, págs. 181 a 196

** Centro de Electrodinâmica, Instituto Superior Técnico.

ou não girotrópica (índice *b*). As distribuições de velocidades das espécies girotrópicas ($l = e, p$) são bi-Maxwellianas e definidas por

$$F_{\ell}(v_{\parallel}, v_{\perp}) = M(v_{\parallel}, A_{\ell})$$

$$= \frac{1}{A_{\ell}\left(\sqrt{\pi}\, v_{\ell\parallel}\right)^{3}} e^{-v_{\parallel}^{2}/v_{\ell\parallel}^{2}} e^{-v_{\perp}^{2}/A_{\ell} v_{\ell\parallel}^{2}} \tag{1}$$

onde $A_{\ell} = T_{\perp\ell}/T_{\parallel\ell}$, e $v_{\ell\parallel} = \left(2T_{\parallel\ell}/m_{\ell}\right)^{1/2}$ representam, respectivamente, as anisotropias de temperatura e as velocidades térmicas paralelas (T contém a constante de Boltzmann). Magnetoplasmas com $A_{\ell} = 1$ serão designados por isotrópicos, muito embora a propagação não paralela (excluída desta comunicação) exiba sempre comportamento anisotrópico

Relativamente à população não girotrópica, recordamos [Brinca et al., 1993] que a equação de Vlasov para o meio não perturbado homogéneo exige distribuições de velocidade da forma $F_{jb} = F_{jb}(v_{\parallel}, v_{\perp}, \phi + \Omega_{j}t)$, sendo $\Omega_{j} = q_{j}B_{0}/m_{j}$ a frequência ciclotrónica da espécie *j*. Estas distribuições têm necessariamente de ser periódicas em *f* (período 2π). Aqui vamos adoptar

$$F_{jb} = F_{jb}(v_{\parallel}, v_{\perp}, \phi + \Omega_{j}t) = 2\pi M(v_{jb}, A_{b})\Phi(\phi + \Omega_{j}t) \tag{2a}$$

com (Φ é não negativo e periódico)

$$\int_{2\pi} \Phi(\phi')d\phi' = 1 \tag{2b}$$

e definimos os coeficientes de Fourier

$$\Phi_{n} = \int_{2\pi} \Phi(\phi')e^{-in\phi'}d\phi', \quad \Phi_{-n} = \Phi_{n}^{*} \tag{2c}$$

Recorrendo às equações linearizadas de Maxwell e Vlasov, uma derivação laboriosa registada no Apêndice de Brinca et al [1993] permite, por utilização da equação de onda para propagação paralela, chegar a

$$\begin{vmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{vmatrix} \begin{pmatrix} \bar{E}_{z}(\omega, k) \\ \bar{E}_{z}(\omega - \Omega_{e}, k) \\ \bar{E}_{z}(\omega - 2\Omega_{e}, k) \end{pmatrix} = 0 \tag{3}$$

onde $\bar{E}_{z}$ é a amplitude complexa (transformada de Fourier em *x* e *t*) do campo eléctrico ondulatório, os índices + e - identificam as combinações $\Phi_{\pm} = \left[\Phi_{x} \pm i\Phi_{y}\right]/2$, os elementos da matriz $[m_{rs}]$ valem $(j = e, p, b)$

$$m_{11} = k^{2}c^{2} - \omega^{2} - \sum \omega_{pj}^{2}\left[\frac{\omega}{kv_{\ell\parallel}} Z'(\xi_{0}) - \frac{1}{2}(A_{\ell} - 1)Z''(\xi_{0})\right]$$

$$m_{12} = -\frac{\sqrt{\pi}\, A_{e}}{4}\, \omega\omega_{pe}\frac{\Phi_{1}}{kv_{\ell\parallel}} Z'(\xi_{-1})$$

$$m_{13} = \frac{\Phi_{2}}{2} A_{e}\omega_{pe}^{2}\frac{\omega}{\omega - 2\Omega_{e}} Z'(\xi_{-2})$$

$$m_{21} = -\frac{\sqrt{\pi}\, A_{e}}{2}\frac{\omega_{pe}}{\omega}\frac{\Phi_{-1}}{kv_{\ell\parallel}} Z'(\xi_{1})$$

$$m_{22} = 1 - \sum \frac{\omega_{pj}}{kv_{\ell\parallel}} Z'(\xi_{0})$$

$$m_{+-} = \frac{\sqrt{\pi}A_n}{2}\frac{\omega_{pb}^2}{\omega-2\Omega_n}\frac{\Phi_{+1}}{kv_{tb}}Z'(\xi_b) \tag{4}$$

$$m_{++} = -\frac{\Phi_{+2}}{2}A_n\omega_{pb}^2\frac{(\omega-2\Omega_n)}{\omega}Z'(\xi_n)$$

$$m_{+0} = -\frac{\sqrt{\pi}A_n}{4}(\omega-2\Omega_n)\omega_{pb}^2\frac{\Phi_{+1}}{kv_{tb}}Z'(\xi_n)$$

$$m_{00} = -k^2c^2 + (\omega-2\Omega_n)^2 - \sum\omega_{pj}^2\left[\frac{(\omega-2\Omega_n)}{kv_{tj}}Z(\xi_{j0}) - \frac{1}{2}(A_n+1)Z'(\xi_{j0})\right]$$

com $(\xi_n = \xi_{b0} = \xi_{+1} = \xi_{+2})$

$$\xi_{j1} = \frac{\omega-\Omega}{kv_{tj}}, \quad \xi_{j2} = \frac{\omega-\Omega_b}{kv_{tj}}, \quad \xi_{j3} = \frac{\omega+\Omega-2\Omega_n}{kv_{tj}}$$

utilizámos [Fried e Conte, 1961] a função de dispersão do plasma, $Z(\xi)$, e a sua derivada $Z'(\xi)$, e ω_{pj} representa a frequência de plasma da espécie *j*.

A existência de soluções não triviais para as componentes do campo implica a equação de dispersão.

$$D(\omega=\omega_r+i\gamma,k) = \mathrm{Det}\ \{m_{rs}\} = 0 \tag{5}$$

As Equações (3) e (5) evidenciam o acoplamento entre os componentes $\overline{E}_+(\omega,k)$, $\overline{E}_z(\omega-\Omega_b,k)$, e $E\ (\omega-2\Omega_n,k)$ provocado pela população não girotrópica. Esta é responsável pela existência dos elementos não diagonais da matriz $[m_{rs}]$. A equação de dispersão de um meio girotrópico, $m_{++}m_{00}m_{--} = 0$, contém as três equações de dispersão dos modos próprios de um magnetoplasma: $m_{++} = 0$, $m_{00} = 0$, e $m_{--} = 0$ representam, respectivamente, as equações de dispersão dos modos (i) electromagnético com polarização circular esquerda para (ω,k), (ii) electrostático longitudinal para $(\omega-\Omega_b,k)$, e (iii) electromagnético com polarização circular direita para $(\omega-2\Omega_n)$.

TIPOS DE NÃO GIROTROPIA

A função de distribuição Φ das girofases da população não girotrópica é caracterizada pelos coeficientes Φ_n, do seu desenvolvimento em série complexa de Fourier (Φ_0 é positivo para qualquer distribuição). Os elementos da matriz $[m_{rs}]$ definidos em (4) mostram que o comportamento linear do meio em análise apenas é influenciado pelos coeficientes $\Phi_{\pm1}$, e $\Phi_{\pm2}$. Caso estes coeficientes se anulem, apesar da existência da população não girotrópica (outros coeficientes poderão ser diferentes de zero), o meio exibirá propriedades lineares idênticas às do correspondente magnetoplasma girotrópico (girofases aleatórias, uniformemente distribuídas).

Distribuições de girofase com $\Phi_{\pm2} = 0$ e $\Phi_{\pm1} \neq 0$ originam $m_{+-} = m_{-+} = 0$. Os dois modos próprios electromagnéticos não estão directamente acoplados entre si, veja-se a Equação (3), mas interactuam através do modo electrostático com o qual estão ambos acoplados.

Uma situação mais simples ocorre quando os coeficientes de Fourier da primeira harmónica são nulos $(\Phi_{\pm1} = 0)$, com $\Phi_{\pm2} \neq 0$. Verifica-se $m_{+0} = m_{0+} = m_{0-} = m_{-0} = 0$, e o modo electrostático E_z fica desacoplado dos modos electromagnéticos $\overline{E}_+$ e $\overline{E}_-$ (que agora interactuam).

Este desacoplamento entre os modos transversais electromagnéticos e o modo longitudinal electrostático é fisicamente justificado analisando as densidades de corrente associadas aos campos transversais. Com efeito, a perturbação linear da densidade de corrente perpendicular ($\mathbf{J}_{\perp}$, fonte dos campos ondulatórios electromagnéticos perpendiculares) apenas pode receber uma contribuição da perturbação na densidade (N_1 , ligada ao campo longitudinal electrostático) se a velocidade perpendicular média não perturbada $(\langle v_{\perp} \rangle)$ for diferente de zero.

$$\mathbf{J}_{\perp} = e N \langle \mathbf{v}_{\perp} \rangle + e N_1 \langle \mathbf{v}_{\perp} \rangle$$

Esta condição de interacção implica que os coeficientes de Fourier da primeira harmónica também sejam diferentes de zero, $\Phi_{\pm} \neq 0$, e corresponde à existência de uma corrente perpendicular, não perturbada, finita. Plasmas girotrópicos, ou populações não girotrópicas com $\Phi_{\pm} = 0$, não podem provocar acoplamento linear entre os modos próprios electrostático e electromagnéticos da propagação paralela

As distribuições de girofase utilizadas nas situações a seguir analisadas correspondem a

$$\Phi = \frac{1}{2}\left[\delta(\phi + \Omega_n t) + \delta(\phi + \Omega_n t + \pi)\right]$$

$$\Phi_n = \frac{1}{2}\left(1 + e^{in\pi}\right) \tag{6}$$

$$\Phi = \delta(\phi + \Omega_n t), \quad \Phi_n = 1 \tag{7}$$

criando se, portanto, no primeiro caso, um meio não girotrópico sem acoplamento entre os modos electrostático e electromagnéticos $(\Phi_{\pm 1} = 0)$.

INTENSIFICAÇÃO DE INSTABILIDADES

Começamos por caracterizar o magnetoplasma girotrópico que servirá de referência para avaliação dos efeitos da não girotropia. A indução magnética estática terá uma amplitude $B = 5\,\mathrm{nT}$, e as populações electrónica e protónica, uma densidade comum não perturbada $N_e = N_p = 15.5\,\mathrm{cm}^{-3}$; as correspondentes distribuições Maxwellianas são definidas por $A_e = 1$, $v_{te} = 5.2 \times 10^{3}\,\mathrm{kms}^{-1}$, e $A_p = 4$, $v_{tp} = 32\,\mathrm{kms}^{-1}$. As frequências características valem $\omega_{pe} = 2\pi \times 35 \times 10^{3}\,\mathrm{s}^{-1}$, $\omega_{pp} = 2\pi \times 817\,\mathrm{s}^{-1}$ (frequências de plasma), e $\Omega_e = 2\pi \times 140\,\mathrm{s}^{-1}$, $\Omega_p = 2\pi \times 0.076\,\mathrm{s}^{-1}$, e a velocidade de Alfvén toma o valor $v_A = 28\,\mathrm{kms}^{-1}$. Na apresentação de resultados, normalizaremos as frequências (parte real, ω_r, e parte imaginária ou taxa de crescimento, γ) e números da onda (k) relativamente a Ω_p e $\frac{\Omega_p}{v_A}$, com $v_A = 304\,\mathrm{kms}^{-1}$.

O magnetoplasma girotrópico de referência tem energia livre electromagnética na anisotropia da temperatura dos protões. Esta energia livre estimula o crescimento do modo ionociclotrónico com polarização circular esquerda A Figura 1 mostra a dispersão complexa do meio, exibindo soluções numéricas de baixa (menor do que a híbrida inferior) frequência das equações $m_{\perp\perp}(\omega,k) - m_{\parallel\perp}(\omega,k) = m_{\parallel\parallel}(\omega,k) = 0$. De notar que: (i) as duas últimas equações de dispersão contêm desvios de frequência de Ω_n e $2\Omega_n$, respectivamente, como requerido pela futura análise do comportamento não girotrópico (tem-se $\Omega_n = \Omega_p$, pois a população não girotrópica será de protões); (ii)

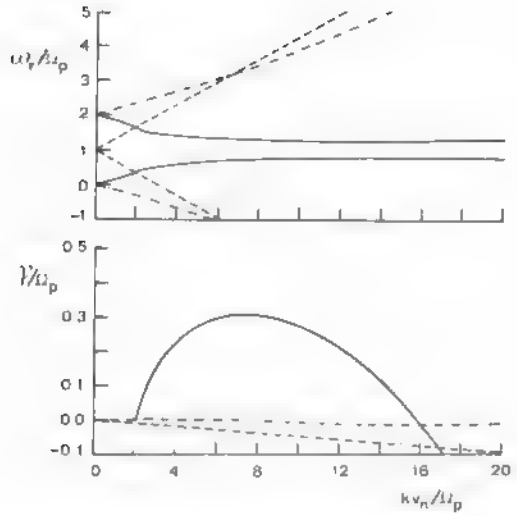


Fig. 1 A dispersão paralela real (1a, painel superior) e imaginária (1b, painel inferior) dos modos próprios de baixa frequência, solução das equações $m_{++} = m_{--} = m = 0$ para o magnetoplasma girotrópico de hidrogénio definido no texto. A energia livre que alimenta a instabilidade reside na anisotropia da temperatura dos protões.

apesar de $m(\omega+2\Omega_p,k)=D_R(\omega,k)=0$ representar, para $\omega>0$, a equação de dispersão do modo electromagnético (magnetosónico) com polarização circular direita, também define, para $\omega_r<0$ a dispersão do modo electromagnético (ionociclotrónico) com polarização circular esquerda; e (iii) $m(\omega+\Omega_p,k)=0$ determina a dispersão complexa dos modos electrostáticos ionoacústicos.

Reorganizando a girofase da população de protões por forma a que a sua distribuição passe a ser a indicada em (6), mas mantendo as restantes características do magnetoplasma não perturbado, introduzimos interacção entre os dois modos electromagnéticos $(\Phi_{+}\neq 0)$ mas mantemos o modo electrostático desacoplado daqueles $(\Phi_{\parallel}=0)$. A dispersão complexa do meio não girotrópico encontra-se representada na Figura 2. Torna-se claro o

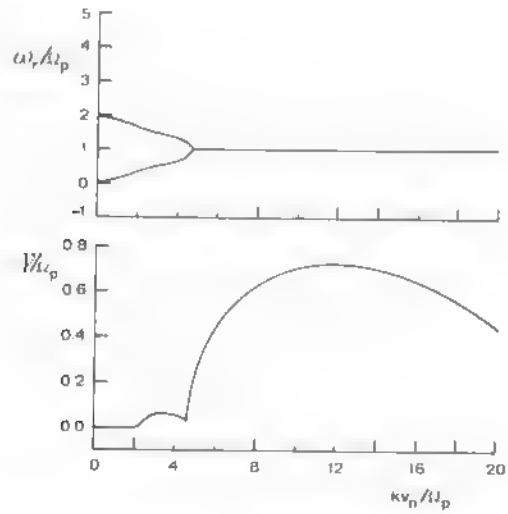


Fig. 2 Dispersão complexa do meio não girotrópico obtido do magnetoplasma referenciado na Figura 1 através da organização das girofases iniciais dos protões (que assumem apenas um de dois valores diferindo de π).

efeito do acoplamento entre os modos electromagnéticos: na dispersão real, as curvas respectivas acabam por coalescer e assumir um valor comum, $\omega_r = \Omega_p$, enquanto que a nova evolução das taxas de crescimento conduz a uma instabilidade mais intensa e ocorrendo numa banda mais larga de números de onda

EXCITAÇÃO DE MODOS ELECTROSTÁTICOS A PARTIR DE ENERGIA LIVRE ELECTROMAGNÉTICA

Partindo do mesmo magnetoplasma girotrópico de referência, com a dispersão indicada na Figura 1, mas organizando agora as girofases de maneira a que a sua distribuição assuma a forma registada em (7), introduzimos um tipo de não girotropia que origina interacção entre os modos electromagnéticos e electrostático. Na Figura 3 representamos a dispersão complexa resultante e a evolução da amplitude das razões $|\bar{E}_z(\omega,k)/\bar{E}_z(\omega-\Omega_p,k)|$ e

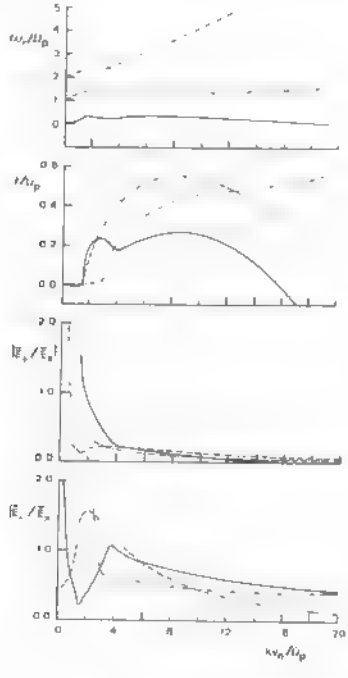


Fig 3 Caracterização do meio não girotrópico obtido do magnetoplasma referenciado na Figura 1 através da organização das girofases iniciais dos protões (que assumem um único valor): Dispersão real (painel superior), dispersão imaginária (segundo painel), razão $|\bar{E}_z(\omega,k)/\bar{E}_z(\omega-\Omega_p,k)|$ (terceiro painel), e razão $|\bar{E}_z(\omega-2\Omega_p,k)/\bar{E}_z(\omega-\Omega_p,k)|$ (painel inferior) O modo com frequência real mais elevada (curva a traço-ponto) é instável até (valores normalizados) $k=40{,}2$, $\omega_r=15{,}5$ atingindo a taxa máxima de crescimento em $k=30{,}5$, $\omega_r=11$

$|\bar{E}_z(\omega-2\Omega_p,k)/E_z(\omega-\Omega_p,k)|$, centrando a atenção apenas nos modos instáveis (com taxas de crescimento positivas). As três ondas instáveis evidenciam componentes electrostáticos $(\bar{E}_z)$ de amplitude relativa importante, em contraste com a situação encontrada no meio girotrópico associado, com uma instabilidade puramente electromagnética. Constatamos que a introdução da não girotropia num magnetoplasma com energia livre electromagnética (anisotropia de temperaturas) provocou a excitação de modos híbridos com intensos componentes electrostáticos.

DESESTABILIZAÇÃO DE UM MEIO GIROTRÓPICO COM POPULAÇÕES ISOTRÓPICAS

Nos dois exemplos anteriores, o magnetoplasma girotropico de referência possuía energia livre electromagnética que estimulava modos ionociclotrónicos. Vamos agora tomar como meio de referência um magnetoplasma completamente estável, sem energia livre, formado por populações (electrónica e protónica) Maxwellianas e isotrópicas. Trata-se do magnetoplasma definido em conjugação com a Figura 1, mas onde se toma $A_p = 1$, eliminando, portanto, a anisotropia protónica de temperaturas. A correspondente dispersão complexa encontra-se traçada na Figura 4 onde, em contraste com a situação da Figura 1, todos os modos são estáveis (taxas de crescimento não positivas).

Neste meio estável, a não girotropia é introduzida criando uma organização de girofases com a distribuição (7). Mais uma vez, portanto, se torna possível a interacção entre os modos electromagnéticos e electrostático. A Figura 5,

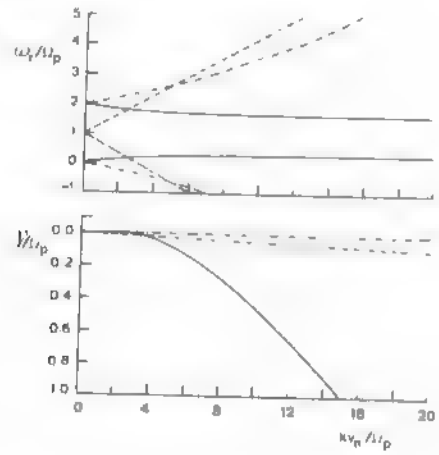


Fig 4 Como na Figura 1, para o magnetoplasma isotrópico e girotrópico definido no texto O meio é estável

com o mesmo formato da Figura 3, evidencia os efeitos da não girotropia: o meio tornou-se instável, surgindo modos híbridos com taxas de crescimento positivas contendo componentes electrostáticos e electromagnéticos. Torna-

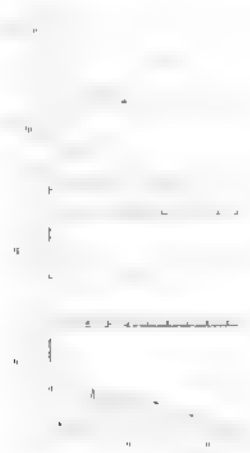


Fig. 5 Como na Figura 3, para o plasma isotrópico e girotrópico da Figura 4, depois da introdução de organização na girofase inicial dos protões (que assume um unico valor) O modo com frequência real mais elevada (curva a traço-ponto) atinge um segundo máximo da taxa de crescimento em (valores normalizados) $k = 31$, $\omega = 11.1$, no valor de 0 362

-se, assim, possível estimular actividade ondulatória em meios estáveis através da introdução de não girotropia.

DISCUSSÃO

Os exemplos escolhidos ilustram a capacidade das populações não girotrópicas para excitar actividade ondulatória inexistente nos correspondentes magnetoplasmas girotrópicos. Sublinhamos o carácter linear da fenomenologia envolvida nestes processos, o que os torna mais eficientes do que os mecanismos de interacção onda-onda susceptíveis de também originar efeitos qualitativamente similares.

A compreensão do papel desempenhado por populações não girotrópicas na estimulação de campos ondulatórios pode justificar a revisão de observações efectuadas por missões espaciais no geoplasma. Por exemplo, a detecção de ondas electrostáticas no pé do choque em arco terrestre [Greenstadt e Mellot, 1987] apresenta dificuldades de interpretação que, eventualmente, serão removidas levando em consideraçao a existência na mesma região de populações iónicas não girotrópicas [Burgess, 1987].

AGRADECIMENTOS

A investigação sobre os efeitos da nao girotropia em magnetoplasmas tem beneficiado da colaboração de Luís Borda de Água e Dan Winske, e insere-se parcialmente no projecto 89/EXA/7 do Instituto Nacional de Investigação Científica

REFERÊNCIAS

ANDERSON, K. A. LIN, R P. GURGIOLO, C., PARKS, G. K , POTTER, D W , S WERDEN, S. e RÈME, H.: A component of nongyrotropic (phase-bunched) electrons upstream from the earth's bow shock, *J. Geophys. Res.*, *90*, 1985, 10809

BRINCA, A L , ÁGUA, L. B e W NSKE, D.: On the stability of nongyrotropic ion populations A first (analytic and simulation) assessment, *J. Geophys. Res.*, *98*, 7549, 1993

BURGESS, D.. Simulations of backstreaming ion beams formed at oblique shocks by direct reflection, *Ann Geophysicae*, *5A*, 1987, 133

CAIRNS, I. H.: Transition from ring to beam arc distributions of water ions near the space shuttle orbiter, *J. Geophys. Res.*, *95*, 1990, 15167

FRIED B D. e CONTE, S.D.: *The Plasma Dispersion Function*, Academic Press, New York, 1961

GREENSTADT, G W. e MELLOT, M M Plasma wave evidence for reflected ions in front of subcritical shocks: ISEE 1 and 2 observations, *J. Geophys. Res.*, *92*, 1987, 4730

SCKOPKE, N., PASCHMANN, G., BRINCA, A.L., CARLSON, C W e LUHR, H.: Ion thermalization in quasi-perpendicular shocks involving reflected ions, *J. Geophys Res*, *95*, 1990, 6337

THOMSEN, M.F., GOSLING, J.T , BAME, S.J. e RUSSELL, C T.: Gyrating ions and large-amplitude monochromatic MHD waves upstream of the earth s bow shock, *J. Geophys. Res.*, *90*, 1985, 267

SIMULAÇÃO DA OPERAÇÃO DE COMPRESSORES POR PROGRAMAS DE CALCULO AUTOMÁTICO

João F.P. Gomes
Instituto de Soldadura e Qualidade
Original submetido em 18 de Maio de 1995

RESUMO

Neste trabalho apresenta-se um programa de computação para a simulação expedita da operação de compressores generalizado para o caso de misturas multicomponentes, que pode ser utilizado para dimensionamento preliminar de compressores ou ainda para revisão de calculo. O programa inclui rotinas de calculo de propriedades criticas das misturas gasosas, cujo conhecimento é essencial para o dimensionamento.

ABSTRACT

This paper presents a general computer program for quick and easy simulation of compressors operation. This program can be used for multicomponent mixtures, for preliminary design of compressors or for calculation checks. This program includes calculation routines for estimation of critical properties of mixtures which are essential for subsequent design.

1. INTRODUÇÃO

O conhecimento das propriedades criticas de gases é essencial para muitos tipos de dimensionamento na Engenharia Química, nomeadamente de unidades de compressão e de refrigeração. Neste trabalho referem-se alguns métodos de estimativa das propriedades criticas reais de gases que foram organizadas sob a forma de um programa de calculo automático em linguagem BASIC por forma a evitar cálculos morosos. Este método é aplicável apenas a misturas de hidrocarbonetos gasosos ou a misturas de hidrocarbonetos contendo CO_2, H_2S, CO e os gases do ar.

Apesar de já se encontrarem disponíveis diversas correlações e técnicas para a estimativa de propriedades criticas de misturas gasosas binarias a partir das propriedades dos seus componentes puros, a incerteza aumenta quando estes métodos são aplicados a misturas contendo mais do que dois componentes.

As técnicas de estimativa mais vulgarizadas são equações de estado modificadas para misturas multicomponentes e o uso do método dos estados correspondentes, em que se faz a estimativa das constantes pseudo-criticas das misturas.

Contudo, as constantes pseudo-criticas diferem, em geral, consideravelmente dos valores reais das propriedades criticas das misturas multicomponentes.

Note-se porém que, enquanto é possível avaliar os métodos de estimativa por comparação com dados experimentais; tal não pode ser feito para as condições pseudo-criticas que não tem significado real.

2. TEMPERATURAS CRITICAS DE MISTURA

Ao contrário de outras propriedades termodinâmicas, a temperatura critica real de mistura não é, geralmente, uma média ponderada com a fracção molar da temperatura critica do composto puro, conforme [1]. Li [2] sugeriu que se a composição for expressa por :

$$\Theta_i = y_i V_i / \sum y_i V_i \qquad (1)$$

a temperatura critica real de mistura pode ser dada por :

$$T_c = \sum \Theta_i T_i \qquad (2)$$

em que: y_j = fracção molar do componente j

V_c = volume critico do componente j

T_c = temperatura critica do componente j

T_c = temperatura critica real da mistura

Foram desenvolvidas muitas outras correlações para a estimativa de T mas esta é uma das mais simples de resolver e é relativamente correcta para a maior parte das misturas gasosas [3]

3. VOLUMES CRITICOS DE MISTURA

Muito poucos valores experimentais se encontram determinados, pelo que as limitações e a exactidão dos métodos de estimativa ainda não se encontra correctamente determinada. A correlação de Chueh e Prausnitz [4], modificada posteriormente por Schick e Prausnitz [5] parece ser uma das mais correctas. Segundo esta, o volume critico é dado por:

$$V_c = \sum \varphi_i V_{ci} + \sum \sum \varphi_i \varphi_j V_{ij} \tag{3}$$

com

$$\Theta_i = y_i V_{ci}^{2/3} \Big/ \sum y_i V_{ci}^{2/3} \tag{4}$$

V_{ij} é um parâmetro de interacção tal que $V_{ii} = 0$ e V_{ij}, com $i \neq j$ é dado pelas seguintes equações:

$$\Psi = A + B\delta_v + C\delta_v^2 + D\delta_v^3 + E\delta_v^4 \tag{5}$$

$$\Psi_v = 2v_i \Big/ \left(V_i + V_j\right) \tag{6}$$

$$\delta_v = \left(V_i^{1/3} - V_j^{1/3}\right) \Big/ \left(V_i^{1/3} - V_j^{1/3}\right) \tag{7}$$

Os cinco coeficientes referidos na primeira destas equações encontram-se tabelados [6] para algumas misturas binarias e apenas quando $0 < \delta_v < 0{,}5$.

Mesmo para muitas misturas binarias estes coeficientes são iguais a zero e não foram ainda propostos coeficientes para misturas com mais do que dois componentes. Neste trabalho consideraremos que V_{ij} com ($i \neq j$) = 0.

Foram testados alguns casos para misturas binarias tendo-se concluído que esta técnica introduz um erro sempre inferior a 5%.

4. PRESSÕES CRITICAS DE MISTURA

A dependência das propriedades criticas de misturas da fracção molar é muitas vezes não linear e a estimativa é, por vezes, de pouca confiança, como fizeram notar Reid et al. [1].

Uma das melhores correlações parece ter sido a desenvolvida por Chueh e Prausnitz [4] que é baseada numa equação de estado tipo Redlich-Kwong modificada:

$$P_c = \left(RT_c \Big/ \left(V_c - b_m\right)\right) - \left(a_m / T^{0.5} V_c \left(V_c + b_m\right)\right) \tag{8}$$

sendo T_c e V_c calculados pelos métodos descritos anteriormente

Os coeficientes de mistura para a determinação de P_c são definidos como segue:

$$b_m = \sum y_i b_i = \sum \left(y_i \, b_i \, R \, T_{ci} / P_{ci} \right) \tag{9}$$

$$a_m = \sum \sum y_i \, y_j \, a_{ij} \tag{10}$$

com:

$$\Omega_b = 0{,}0867 - 0{,}0125\,\omega_i + 0{,}011\,\omega_i^2 \tag{11}$$

$$a_{ii} = \Omega_a R^2 T_{ci}^{2,5} / P_{ci} \tag{12}$$

$$a_{ij} = \left(\Omega_{ai} + \Omega_{aj}\right) R T_{cij} \left(V_{ci} + V_{cj}\right) / 4\left(0{,}291 - 0{,}04\left(\omega_i + \omega_j\right)\right) \tag{13}$$

$$T_{cij} = \left(1 - k_{ij}\right)\left(T_{ci} \, T_{cj}\right)^{0,5} \tag{14}$$

$$\Omega_a = \left(R T_{ci} / \left(V_{ci} - b_i\right) - P_{ci}\right) P_{ci} V_{ci} \left(V_{ci} + b_i\right) / \left(R T_{ci}\right)^2 \tag{15}$$

O parâmetro de interacção k_{ij} varia de 0,1 a 0,01 mas só se encontra tabelado para misturas binarias. Aqui tomamos um valor médio de $k_{ij} = 0{,}055$. Spencer et al. [3] chamaram a atenção para a existência de um desvio médio entre P_c e valores experimentais de 2 atm o que é um valor muito reduzido para erro.

5. PROGRAMA DE CALCULO DE PROPRIEDADES CRITICAS DE MISTURAS

Pelas equações atrás apresentadas torna-se evidente que a estimativa de propriedades criticas de misturas multicomponentes envolve cálculos muito morosos, especialmente quando do calculo dos parâmetros de interacção. Assim, organizaram-se estas equações sob a forma de um programa de computação que foi testado para duas misturas gasosas binarias e os resultados obtidos comparados com valores experimentais como segue :

a) mistura binaria de etano e benzeno com 39,2% de etano. Para esta mistura tem-se [7]: $P_c = 83{,}8\,atm$ e $T_c = 225{,}9\ °C$. A partir das propriedades criticas dos componentes puros [1] e a utilização do programa de calculo atrás referido, obteve-se:

$$P_c = 76{,}2\,atm \,;\ T_c = 219{,}8\,°C \ \text{e}\ V_c = 224{,}9\,g/cm^3$$

Os erros de estimativa são de -2,7% para a temperatura e de -9,1% para a pressão.

b) mistura binaria standard de ar (21% O_2 e 79% N_2) para o que se tem: $P_c = 37{,}2\,atm$ e $T_c = 132{,}3\,K$. Pela aplicação do programa vem: $P_c = 42{,}7\,atm$; $T_c = 131{,}3\,K$ e $V_c = 86{,}5\,g/cm^3$, a que correspondem erros de estimativa de 14% para a pressão e de -0,75% para a temperatura.

O programa irá ainda ser testado para misturas gasosas com mais do que dois componentes, quando existam valores experimentais das propriedades criticas das misturas para comparação.

Entretanto, parece tratar-se de um método útil para a estimativa rápida de propriedades criticas de misturas gasosas e julga se que o erro na estimativa da pressão critica para misturas binarias não deverá exceder 15%, especialmente quando se considerem misturas de hidrocarbonetos.

6. PROGRAMA DE CALCULO DOS PARÂMETROS DE FUNCIONAMENTO DO COMPRESSOR :

O programa desenvolvido baseia-se no algoritmo de calculo de Bogart [9] e nos métodos de análise de eficiência de Urick e Odom [10]

A eficiência do compressor é dada por uma série de parâmetros como o caudal volumico.

$$Q = f(V) \tag{16}$$

e o volume especifico V pode ser obtido a partir de correlações generalizadas do factor de compressibilidade Z:

$$V = R' T Z/P \tag{17}$$

sendo R' a razão entre a constante dos gases perfeitos e o peso molecular médio

O factor de compressibilidade é calculado como habitualmente a partir de dados tabelados, em função da pressão e da temperatura critica, ou ainda, conforme Urick e Odom [10], por correlações envolvendo a temperatura e a densidade reduzidas, por um processo iterativo.

$$Z = 1 + \zeta_r \{b_1 + b_2/T_r + b_3/T_r^2\} + \zeta_r^2 \{b_4 + b_5/T_r + b_6/T_r^2\} \tag{18}$$

e

$$\zeta_r = P_r/T_r Z \tag{19}$$

O grau de convergência é fixado pela introdução de um parâmetro -Z.

Por outro lado, a pressão criada no compressor H é uma função de

a) razão de compressão: $r = Pd/Ps$ (20)

b) coeficiente politropico: $v = (k-1)/k$ (21)

com: $k = C_p/C_v$

c) temperatura absoluta: T

d) eficiência de compressão: h;

na seguinte forma

$$H = Z R' T (\varphi - 1)/(v \eta) \tag{22}$$

em que

$$\varphi = r^{v} \tag{23}$$

Podem utilizar-se vários tipos de eficiências para avaliar a eficiência de compressão, tais como a eficiência politropica e a adiabatica, relacionadas entre si por

$$\eta_{ad} = (r^{v} - 1)/(r^{v/\eta} - 1) \tag{24}$$

O trabalho necessário para a compressão do gás é dado por:

$$W = F H/\eta \tag{25}$$

Deve notar-se que muitas das variáveis envolvidas são dependentes da temperatura Embora se possa efectuar o calculo para acréscimos diferenciais de temperatura, convencionalmente a equação (22) é resolvida para a temperatura de sucção Ts e a média aritmética dos factores de compressibilidade para a descarga. Odon [10] recomenda que seja calculado a temperatura média entre a descarga e a sucção.

A temperatura de descarga é dada por:

$$Td = \varphi Ts \tag{26}$$

Calcula-se ainda o número de andares de compressão por :

$$I = H/h_i \tag{27}$$

sendo h_i a perda de carga a vencer por andar, valor standard dado pelo fabricante.

Este programa integra assim o programa anteriormente referido [8] para a estimativa de propriedades criticas e o algoritmo de calculo de Bogart [9]. Tanto quanto temos conhecimento este último algoritmo foi utilizado no calculo de compressores de amoníaco puro mas não para misturas gasosas multicomponentes. Para esse caso particular, e para a compressão de 100000 kg/h de amoniaco de 265 a 1300 KPa obtiveram-se diferenças de estimativa dos parâmetros do processo nunca superiores a 1,5% quando comparados com os resultados obtidos pela aplicação do método convencional de Mollier [11] à mesma situação.

O programa global foi utilizado no dimensionamento preliminar de 2 compressores, um de gases residuais do fabrico de estireno a partir de etilbenzeno, contendo dioxido de carbono hidrogénio e hidrocarbonetos de 1 até 3,5 bar.

Foi ainda utilizado no calculo de um compressor de gás combustível combustível obtido no processo de carbonização da madeira [12], à base de monoxido e dioxido de carbono, azoto e hidrocarbonetos de baixo peso molecular, de 1 até 10 atm.

Futuramente o programa irá ser testado na simulação da operação destes compressores. e poder-se-à assim avaliar quantitativamente da sua precisão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., "The Properties of Gases and Liquids". 3rd edition, Mc Graw-Hill Book Co. 1977

[2] Li, C.C., Can.J.Chem. Eng., 19, 709, 1971

[3] Spencer, C F., Daubert, T.E., Dorner,R.P., AIChEJ, 19, 1227, 1973

[4] Chueh, C.F., Prausnitz, J.M., AIChEJ, 13, 1099, 1967

[5] Schick, L M , Prausnitz, J M., AIChEJ, 14, 673, 1968

[6] Spencer, C.F., Daubert, T.E., Dorner,R.P., "Technical Data Book", API, OP 72, 539

[7] Kay, W.B , Nevens, T D , Chem Eng Prog Symp Ser., 48(3), 108, 1952

[8] Gomes, J.F.P., Hyd Proc., Sept 1988, 110

[9] Bogart, M.P.J., Chem Eng Prog., Aug. 1981, 67

[10] Urick, J , Odom, F., Oil and Gas J., 14 Jan 1980, 60

[11] Bogart, M.P.J., "Ammonia Absorption Refrigeration in Industrial Processes", Gulf Pub Co., 1981

[12] Gomes, J.F.P., "Project and start-up of an installation for recovery of fuel gas from the charcoal making process", Com apresentada no 8th Miami Int. Conf. on Alternative Energy Sources, Miami Beach, 1987

ON THE THEORY OF THE SIMPLE ROTATING DISC ELECTRODE

P.S.D. Brito, R.M.M. Antunes and C.A.C. Sequeira

Original submetido em 19 de Maio de 1995

ABSTRACT

In this paper a brief discussion of the theory of the simple rotating disc electrode is presented. The great advantage of the rotating disc electrode is that in many cases one can calculate exact solutions to many problems in electrochemistry, reaction kinetics and analysis.

1. INTRODUCTION

In the study of the mechanism and kinetics of electrode reactions it is necessary to make use of a system where the transport of species to and from the electrode may be controlled and varied in a known way. Methods involving stationary electrodes in contact with an unstirred solution generally give irreproducible steady state results and seem to be governed by Albery's [1] equation. Thus, to obtain reproducible results, it is essential to employ a system where the mass transport of electroactive species to the electrode is well defined.

Several electrode systems have been devised to achieve controlled and predictable mass transfer. There are systems where the electrode is in motion, for example: rotating disc, rotating wires, dropping mercury, etc.; and others where the solution is forced past the stationary electrode: wall jet, bubbling electrodes, etc. In this paper, the rotating electrode geometry was preferred in the form of a simple rotating disc electrode (RDE) as shown in Figure 1. The supply of electroactive species to this electrode is amenable to rigorous theoretical treatment and a brief discussion of this theory is presented below.

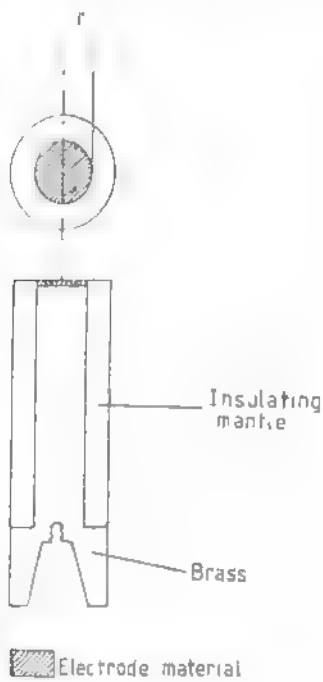


Fig. 1 The rotating disc electrode

2. THE GENERAL MASS TRANSFER EQUATION

The general rate of mass transfer of species A to an electrode in solution is given by the Nernst-Planck equation:

$$\bar{J} = c\bar{v} - D\,grad\,c - \frac{zF}{RT} Dc\,grad\,\varphi \qquad (1)$$

where $\bar{J}$ is the flux of species A (mol S^{-1} cm^{-2}), D is the diffusion coefficient (cm^2 s^{-1}), c and z are the concentration (mol cm^{-3}) and charge of A respectively, φ is the potential and $\bar{v}$ is the velocity (cm s^{-1}). F, R and T have the usual meaning. The three terms on the right-hand side represent the components of the flux due to convection, diffusion, and migration respectively. For solutions containing an excess of background electrolyte the migration term can be neglected.

3. VELOCITY PROFILE AT AN RDE

In order to be able to solve the general equation (1) explicitly, one must first know the functional dependence of the fluid velocity $\bar{v}$ near an RDE. This problem was solved approximately by Von Karman [2], and the solution was improved by Cochran [3]. Because the rotating disc system possesses cylindrical symmetry, it is convenient to choose cylindrical polar coordinates, r, ϕ and x as shown in Figure 2. The corresponding fluid velocity components, symbolized v_r, v_ϕ and v_x are given by:

$$v_r = r\,w\,F(X) \qquad (2)$$

$$v_\phi = r\,w\,G(X) \qquad (3)$$

$$v_x = -(w\,\upsilon)^{1/2} H(X) \qquad (4)$$

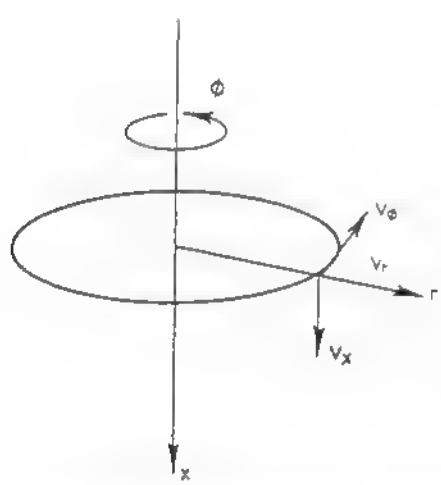


Fig. 2 Cylindrical polar coordinates and fluid velocity components for the RDE

where v is in cm s^{-1}, w is the rotating speed in radians s^{-1}, $\upsilon = \frac{\eta}{\rho}$ is the kinematic viscosity in cm^2 s^{-1}, $X = \frac{x}{X_H}$, and $X_H = \left(\frac{\upsilon}{w}\right)^{\frac{1}{2}}$; X_H is the hydrodynamic boundary layer thickness (typically 0.1-1mm) and is characteristic of the system.

Notice that v_x is negative and independent of r. This means that the flow is towards the disc rather than away from it, and that the surface of the disc is uniformly accessible to material transported from the solution.

Using the functions F(X), G(X) and H(X), depicted in Figure 3, we can describe the fluid flow below the rotating disc. G(X) describes the spinning mo-

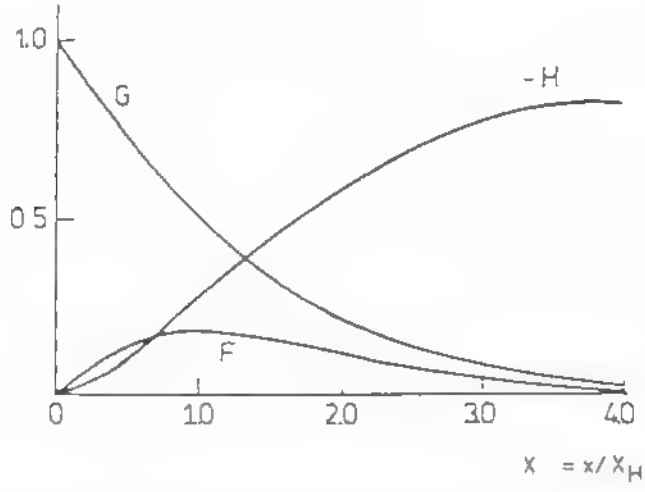


Fig 3 The functions F(X), G(X) and H(X) which describe the fluid flow at the RDE

tion and falls steadily as X increases At the electrode surface, G(X) is unity and F(X) and H(X) zero. This means that there is a stagnant layer which rotates with the disc. The radial flow, F(X), has a maximum close to X=1 and then decreases further away from the electrode. The spinning disc drags the fluid near its surface along with it and, because of centrifugal force, flings the solution outwards from the centre in a radial direction. As pointed out previously, one very important feature is that v_x is independent of r, so in any plane parallel to the disc surface v_x is constant. It is this feature of the hydrodynamics of the RDE system that makes the mathematical description of the transport to the disc much easier than that of other forced flow systems. The different aspects of the flow pattern, qualitatively described above, are depicted in Figure 4

4. THE MATHEMATICAL SOLUTION

From equation (1), after the simplification due to the addition of excess background electrolyte, and taking into consideration the continuity equation, we can write

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \, div \, grad \, c - v . grad \, c \qquad (5)$$

This equation written in cylindrical polar coordinates is given by

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2}\right) - v_r \frac{\partial c}{\partial r} - v_\phi \frac{\partial c}{\partial \phi} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} \qquad (6)$$

Levich [4] used the velocity profile determined by Cochran and solved the mass transport equation (6) for the first time.

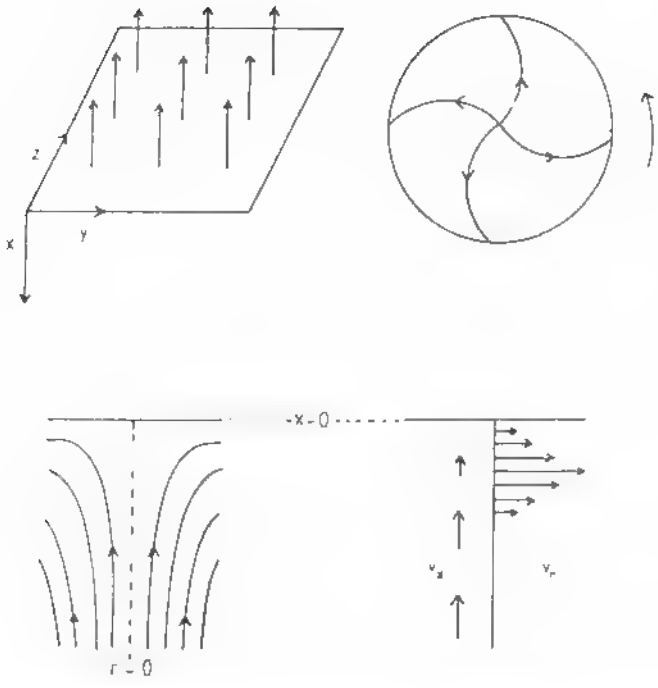


Fig 4 Schematic representation of various aspects of the fluid flow pattern for an RDE

Equation (6) is greatly simplified after considering the following boundary and symmetry conditions

(i) Under steady state conditions $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$

(ii) For reasons of symmetry, derivatives with respect to ϕ may be ignored.

(iii) $\frac{\partial c}{\partial r} = 0$ at r = 0. Otherwise the $\frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r}$ term goes to infinity as r→0.

As v_x is independent of r, $\frac{\partial c}{\partial r}$ remains zero until the edge of the disc is reached. Equation (6) is then reduced to

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = v_x \frac{\partial c}{\partial x} \qquad (7)$$

With the condition that far away from the electrode $c \rightarrow c_\infty$ (where $x \rightarrow \infty$), it can be shown that

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_\infty - c_0}{X_D} \qquad (8)$$

where X_D is the diffusion layer thickness in cm:

$$X_D = 0.643\ W^{-1/2}\ \upsilon^{1/6}\ D^{1/3} \qquad (9)$$

and W is the rotation speed in Hz.

Equation (8) relates the concentration gradient at the surface of the electrode to the surface concentration c_0, the bulk concentration c_∞ and the length X_D. Figure 5 shows a typical plot of c as a function of distance. It can be seen how the length X_D divides the concentration profile into two regions. For $x < X_D$ transport by diffusion is dominant. For $x > X_D$ the solution is well stirred and the concentration is uniform and equal to the bulk value c_∞.

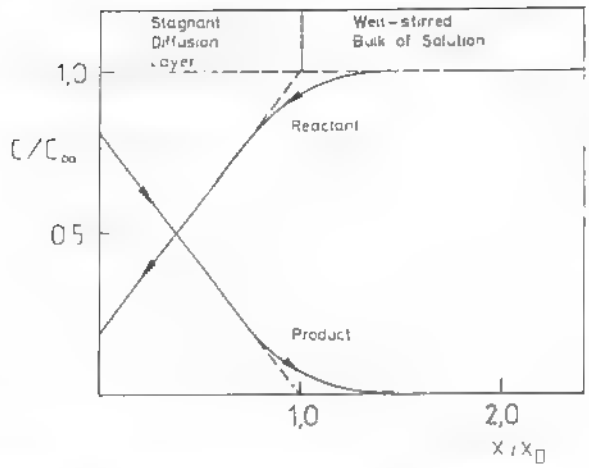


Fig 5 The variation of concentration with distance from an RDE

5. THE LEVICH EQUATION

When a species is reduced on the electrode in the steady state, the flux of material reacting at the electrode surface must equal the flux being transported through the diffusion layer and arriving on the electrode. For the electrode reaction we have

$$j = k' c_o \qquad (10)$$

where k', the rate constant, is given by [5]

$$k' = k_{E=0} \exp(-\alpha FE/RT) \quad (11)$$

$k_{E=0}$ is the standard electrochemical rate constant (cm s^{-1}) and α is the electron transfer coefficient. For the transport, from equation (8) we have

$$j = \frac{D}{x}(c_\infty - c_o) \qquad (12)$$

Elimination of c_o between equations (10) and (12) gives

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{k' c_\infty} + \frac{1}{k_D c_\infty} \qquad (13)$$

where k_D is the diffusional rate constant given by

$$k_D = \frac{D}{x} \qquad (14)$$

Equation (13) has two limiting forms:

(i) If $k_D >> k'$, $j = k' c_\infty$. The flux is under kinetic control.

(ii) If $k_D << k'$, $j = k_D c_\infty$. The flux is controlled by mass transport. (The kinetics are so fast that every oxidized species reaching the electrode is immediately reduced, so $c_o = 0$).

Figure 6 shows the current voltage curve for the reduction of an electroactive species at an RDE. The two limiting cases are clearly seen.

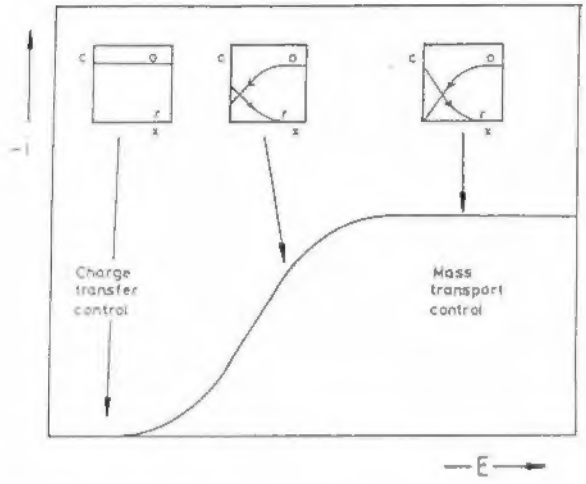


Fig. 6 Schematic polarogram for the reduction of an electroactive species at an RDE. Concentration profiles are also shown.

Under conditions of mass transport control ($k' >> k_D$) the limiting flux j_L is given by

$$j_L = k_D c_\infty = D \frac{c_\infty}{X_D} \qquad (15)$$

using the fact that $j = i/nFA$, where n is the number of electrons transferred and A is the electrode area (cm^2), and equation (9), we can write an expression for the diffusion limited current, i_L, which is the well-known Levich equation [6]:

$$i_L = 1.554\, nFAD^{2/3}\, \upsilon^{-1/6}\, c_\infty\, W^{1/2} \qquad (16)$$

This equation provides an excellent test of whether or not the current is entirely mass transport controlled. If it is, the current will be proportional to $W^{1/2}$. In conclusion, it has been shown that the rotating disc electrode has controlled and calculable mass transport. This means that we are able to calculate the current for the electrode under kinetic control, the transport limited case and all the intermediate cases.

6. NON-STEADY-STATE TECHNIQUES

Although the main application of the RDE is to study the kinetics of a reaction under steady-state conditions, various other techniques have been used where the concentration profile and current are functions of time. Some techniques involve the observation of the disc current following a step on the disc potential, others consist of the modulation of the disc current, disc potential or even rotation speed and the comparison of the response to the applied stimulus.

The solution of the non-steady-state problem for a potential step at the RDE has been accomplished by approximation methods [7, 8] and by digital simulation [9].

Finally, hydrodynamically modulated techniques have been described in the literature [10-12]. The sinusoidal hydrodynamically modulated technique, for example, consists of a small modulation about a central rotation speed. This technique is used in a number of ways such as: the determination of very

low concentrations, studies in the presence of surface complications, and for measurements near the background limits for oxidation or reduction.

Some of these techniques have been used in several studies and more details, namely on their practical applications, will be given in subsequent papers.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to express their thanks to JNICT, Portugal, for financial support (BD/899/90-RM and PRAXIS XXI-BD/3438/94).

REFERENCES

1. Albery, W.J. and Hitchman, M.L., In "Ring-Disc Electrodes", p.1, Clarendon Press, Oxford, (1971).
2. Von Karman, T., Z. Angew. Math. Mech., **1**, 233, (1921).
3. Cochran, W.G., Proc. Camb. Phil. Soc. Math. Phys. Sci., **30**, 365, (1934)
4. Levich, V.G., Acta. Phys. Chim., URSS, **17**, 257, (1942).
5. Albery, W.J., "Electrode Kinetics", Clarendon Press, Oxford (1971).
6. Levich, V.G., "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall, Englewood Cliffs (1962).
7. Siver, Y.G., Russ. J. Phys. Chem., **33**, 533, (1959).
8. Bruckenstein, S. and Prager, S., Anal. Chem., **39**, 1161, (1967).
9. Prater, K.B. and Bard, A.J., J. Electrochem. Soc., **117**, 207, (1970).
10. Miller, B., Bellavance, M.I. and Bruckenstein, S., Anal. Chem., **44**, 1983, (1972).
11. Miller, B. and Bruckenstein, S., J. Electrochem. Soc., **121**, 1558, (1974)
12. Tokuda, K. and Bruckenstein, S., J. Electrochem. Soc., **126**, 431 and 437, (1979).

Ciência e Tecnologia para antecipar o futuro.

*Programa Praxis XXI**

*Programa Stride**

Programa Base de Investigação Científica e Tecnológica (PBICT)

Programas Específicos:

Ciências da Saúde

Ambiente

Ciências Sociais e Humanas

Lusitânia

Ordenamento do Território e Desenvolvimento Urbano

Cooperação Universidade-Empresa

Formação e Mobilidade de Recursos Humanos

Fundo de Apoio à Comunidade Científica (FACC)

Cooperação Internacional em C&T

Acções de Apoio Geral ao Sistema Científico

Co-financiado pela Comissão Europeia e pelo Estado Português*

junta nacional de investigação científica e tecnológica

Av. D. Carlos I, 126
1200 LISBOA
Telefs.: 397 90 21 / 7
Telex: 12 290 JUNIC-P
Telefax: 60 74 81
End. Teleg.: JUNIC-LISBOA
E-mail : jnict@geral.jnict.mailpac.pt

SECRETARIA DE ESTADO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
MINISTÉRIO DO PLANEAMENTO E DA ADMINISTRAÇÃO DO TERRITÓRIO

dimensão 6 • 1995

19X27,2 Tecnovisão

UM SERVIÇO COMPLETO E CONTINUADO ...

- **Exploramos dois grandes Centros de Processamentos de Dados com os quais fornecemos Outsourcing e Disaster Recovery.**
- **Utilizamos as mais modernas tecnologias de Comunicação de Dados, incluindo comunicação por satélite do tipo VSAT.**
- Desenvolvemos **Sistemas de Gestão Comercial** através dos quais são já hoje atendidos de forma personalizada mais de 5 milhões de clientes dos sectores de electricidade, água e gás.
- Implementamos soluções integradas de gestão empresarial baseadas no pacote de software " **SAP - R/3**", adaptando-o aos procedimentos específicos de cada empresa.
- Representamos o produto tecnologicamente mais avançado **(SMALLWORLD GIS)**, para o desenvolvimento de Sistemas de Informação Geográfica e fornecemos serviços de aquisição de dados e desenvolvimento de aplicações.
- Exploramos um dos maiores parques de **Impressão e Envelopagem** da Europa, com capacidade superior a 500.000 documentos personalizados por dia.

...ASSEGURA-LHE O SUCESSO

Av. Sidónio Pais, 28 - 1º Dtº. 1050 LISBOA * Tel.: 352 86 16 * Fax: 356 16 96